

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise Pierre CORBET

Ingénieur E.S.C.I.L.

Attachée de Recherches au C.N.R.S.

1^{re} Thèse. — Contribution à l'étude des molybdates
de nickel, cobalt et manganèse hydratés

2^{me} Thèse. — Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Mai 1960 devant la Commission d'examen

MM. PRETTRE

R. PARIS

J. CHOPIN

Ch. EYRAUD

Président

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise Pierre CORBET

Ingénieur E.S.C.I.L.

Attachée de Recherches au C.N.R.S.

1^{re} Thèse. — Contribution à l'étude des molybdates
de nickel, cobalt et manganèse hydratés

2^{me} Thèse. — Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Mai 1960 devant la Commission d'examen

MM. PRETTRE

R. PARIS

J. CHOPIN

Ch. EYRAUD

Président

Examineurs

UNIVERSITÉ DE LYON – FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON
DOUIN

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN
de LAREMBERGUE
DOEUVRE
SOLLAUD
MENTZER

Doyen

M. H. GAUTHIER

Assesseur

M. PRETTRE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	JANIN	Physique générale
DOUIN	Botanique	FLANDRIN	Géologie appliquée
GAUTHIER H.	Géologie	BERNARD	Physique industrielle
DEJARDIN	Physique générale	DUFAY	Directeur de l'Observatoire
THIBAUD	Physique nucléaire		Astronomie
EYRAUD H.	Calcul différentiel et intégral	NIGON	Zoologie expérimentale
PRETTRE	Chimie industrielle	VIRET	Géologie
COURTY	Chimie-Physique	WAUTIER	Zoologie
KUHNER	Microbiologie et Mycologie	CHOPIN	Chimie biologique
CORDIER	Physiologie	BRACONNIER	Mathématiques
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	CUEILLERON	Chimie
PARIS	Chimie minérale	EYRAUD Ch.	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie	BOUILLIER	Minéralogie
COLONGE	Chimie organique	BOIDIN	Botanique
		JAFFARD	Mathématiques
		MESNARD	Physique

Maîtres de Conférences

MM. LAFOUCRIERE	Physique nucléaire	MERLIN	Chimie M. P. C.
LA VIOLETTE	Zoologie	PHILBERT	Physique nucléaire
GRANDMONTAGNE	Physique	PERES	Physiologie
GIGOUT	Géologie	LAFORGUE	Physique
TEICHNER	Chimie industrielle	BERSILLON	Physiologie végétale, S. P. C. N.
DREUX	Chimie organique		Zoologie expérimentale, S. P. C. N.
DEPRAZ	Physique nucléaire	LEGAY	Physique S. P. C. N.
FERON	Mathématiques	UZAN	Géologie
PISTOULET	Physique générale	DAVID	Chimie
GAUME	Physique	GAUTHIER J.	
PACHECO	Chimie biologique		
de CECCATTY	Zoologie		

Maîtres de Conférences Adjoints

MM. PIERRON	Chimie	CHENEVOY	Géologie appliquée
-------------	--------	----------	--------------------

Chargés de Cours Complémentaires

Mme FIASSON	Zoologie	FIASSON	Zoologie - Agrégation
MM. PENNANEAC'H	Mathématiques générales	TRANCHAT	Physique - Chimie
BERNARD Roger	Physique		Agrégation
COTILLON	Géologie appliquée	SALLES	Mathématiques
STRIFFLING	Météorologie et Physique du globe	PERNOUX	Physique
MAZENOT	Géologie - Agrégation	EYRAUD Yvan	Physique
MURET	Botanique - Agrégation	BENE	Physique

Secrétaire M. ROUX



A Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD

En témoignage de mon respect et de ma gratitude



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Pierre

Les renseignements sur les molybdates métalliques sont assez peu nombreux dans la littérature. Cela tient probablement à plusieurs causes : le dosage du molybdène et du cation est souvent difficile et peu précis par les méthodes ordinairement citées. Nous verrons qu'à cette difficulté s'ajoute parfois une variation continue du rapport cation/molybdène. Enfin la détermination des structures par diffraction des rayons X fait appel à des mailles élémentaires possédant peu d'éléments de symétrie.

Un certain nombre de molybdates présentent cependant un grand intérêt pour certaines opérations catalytiques comme par exemple l'hydrodésulfuration des hydrocarbures. Ces catalyseurs sont des composés mal définis obtenus par coprécipitation sur un support, et traitement thermique approprié.

Un certain nombre de travaux mentionnent des recherches analytiques et des déterminations de diagrammes de diffraction des rayons X sur des produits issus de la dissociation des hydrates de départ. C'est par exemple le cas des molybdates de nickel et de cobalt.

Marckwald (13) avait déjà préparé par voie humide des molybdates hydratés de nickel, cobalt et manganèse. Il avait observé la formation de plusieurs hydrates d'un même cation et leur avait attribué un rapport molybdène/cation supérieur ou égal à 1. Selon cet auteur, seul le taux d'hydratation pouvait varier, pour des molybdates normaux.

Colleuille (14) a étudié les molybdates de cobalt et de nickel anhydres obtenus par déshydratation des composés préparés par voie humide. De même Engelhard (31) a préparé des catalyseurs à base de molybdate de cobalt anhydre.

Enfin Silvent (30) a mis en œuvre la réaction en phase solide : trioxyde de molybdène - oxyde de nickel en proportions stoechiométriques, pour obtenir le molybdate de nickel MoO_4Ni .

Nous nous sommes attachés à définir très exactement les conditions de précipitation des composés hydratés, à établir la composition des produits et à dénombrer les phases solides qui apparaissent à chaque étape de traitement thermique en les caractérisant par leur diagramme de diffraction des rayons X.

Les traitements thermiques ont été effectués au moyen des techniques qui nous ont semblé les plus indiquées pour mettre en évidence le terme de chaque étape de l'évolution : la thermogravimétrie à pression atmosphérique ou en atmosphère conditionnée et l'analyse thermique différentielle.

A côté des molybdates à propriétés catalytiques caractérisées, nous avons appliqué les mêmes méthodes d'étude aux molybdates de manganèse dont l'activité n'a pas été reconnue dans les mêmes conditions.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lyon sous la direction de Monsieur le Professeur Ch. Eyraud. Qu'il nous permette de lui exprimer notre respectueux attachement et notre profonde gratitude pour les conseils éclairés et judicieux qu'il a su nous prodiguer tout au long de nos recherches, et pour l'aide qu'il nous a apportée dans l'achèvement de ce travail.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique que nous remercions ici en la personne de Monsieur Coulomb son Directeur Général, de Monsieur le Professeur Pâris, notre Directeur de Recherches et de Monsieur le Professeur Bénard, notre Parrain.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à Messieurs les Professeurs Prettre, Pâris, Chopin et Eyraud pour avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Il nous est particulièrement agréable d'adresser nos remerciements amicaux à Messieurs Stefani et Chevreton pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans l'interprétation des résultats de diffraction des rayons X.

I

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

PREPARATION DES DIFFERENTS MOLYBDATES

Nous avons utilisé, pour la préparation des molybdates étudiés, une méthode dérivée de celle de W. Jander (15) pour le molybdate de zinc. Elle consiste en l'addition du sel métallique, nitrate ou sulfate suivant les cas, en solution aqueuse à une dissolution de trioxyde de molybdène dans l'ammoniaque diluée, à l'ébullition.

Désirant connaître les conditions exactes de précipitation, nous avons opéré dans l'appareil dont nous joignons le schéma (figure 1).

Nous introduisons le trioxyde de molybdène pesé, de l'ammoniaque titrée en quantité connue et de l'eau distillée de façon à avoir toujours sensiblement le même volume liquide, dans le ballon à fond plat. Ce ballon est surmonté d'un réfrigérant vertical, lui-même relié à son extrémité supérieure à un tube coudé plongeant dans une solution titrée d'acide sulfurique. Par ailleurs une boule à brome raccordée au ballon par un rodage conique, permet l'addition de la solution de sel métallique en quantité connue sans possibilité de départ d'ammoniac. Cet appareil étant étanche nous pouvons connaître, par différence entre la quantité d'ammoniaque diluée titrée, disposée au départ dans le ballon, et celle qui est recueillie dans la solution d'acide titré après refroidissement de l'ensemble, la teneur exacte en NH_3 de la solution au moment de la précipitation.

Nous disposons d'un agitateur électromagnétique chauffant pour réaliser la dissolution du trioxyde de molybdène dans l'ammoniaque, puis amener cette solution à l'ébullition. Il assure ensuite l'homogénéité de la précipitation par une agitation constante et maintient l'ébullition pendant tout le temps d'addition de la solution de nitrate ou de sulfate métallique qui se fait goutte à goutte par l'intermédiaire de la boule à brome.

Après précipitation et refroidissement de l'ensemble, pendant lequel nous maintenons la réfrigération de la colonne, nous mesurons avec du papier spécial "oxyphen" à environ 0,2 unité près, le pH des eaux-mères.

Nous lavons le précipité plusieurs fois à l'eau distillée chaude, par décantation, et le filtrons au büchner. Le produit final est ensuite séché à l'étuve à 110°C environ, broyé au mortier et conservé en poudrier bouché émeri.

Pour toutes ces précipitations nous sommes partis des quantités stoechiométriques de trioxyde de molybdène et de sel métallique correspondant à la

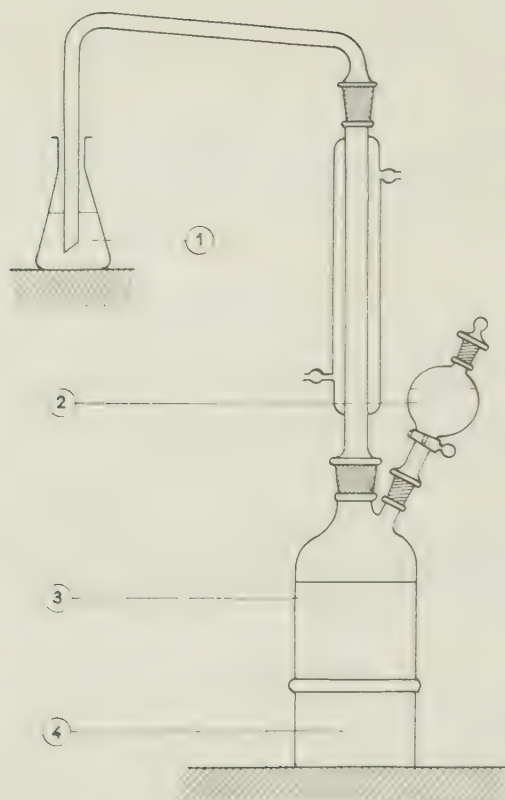
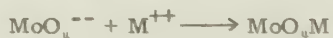


Figure 1

1 - acide titré avec rouge de méthyle - 2 - boule à brome contenant la solution aqueuse de sel métallique - 3 - trioxyde de molybdène avec ammoniacale diluée - 4 - agitateur électromagnétique chauffant.

réaction théorique suivante où M^{++} représente un métal divalent.



CLICHES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

Les diagrammes de diffraction des rayons X qui ont servi à la caractérisation des produits obtenus au cours des différentes expériences, sont des clichés de diffraction de poudres du type Debye et Scherrer.

Nous utilisons pour cela un cristallobloc CGR. L'anticathode choisie dépend du composé étudié. L'anticathode de cuivre convient parfaitement aux composés

de nickel. Par contre avec les composés de cobalt l'anticathode de cuivre donne lieu à un fond continu très gênant sur les clichés, les rendant à peu près illisibles. Ceci est dû à la fluorescence des atomes de cobalt sous l'influence de la longueur d'onde émise par le cuivre.

Pour les composés de cobalt nous avons utilisé une anticathode de cobalt.

Par ailleurs le manganèse donnant lieu à des phénomènes de fluorescence pour les longueurs d'onde émises par des anticathodes de cuivre et de cobalt, nous avons dû opérer avec une anticathode de chrome pour obtenir des clichés susceptibles d'un dépouillement précis.

Avec ces différentes anticathodes la raie K_{α} est obtenue avec un monochromateur à lame courbe de quartz et les longueurs d'onde moyennes émises sont :

$$\text{pour le cuivre} \quad \lambda_{\text{moy } K_{\alpha}} = 1,5418 \text{ \AA}$$

$$\text{pour le cobalt} \quad \lambda_{\text{moy } K_{\alpha}} = 1,7902 \text{ \AA}$$

$$\text{pour le chrome} \quad \lambda_{\text{moy } K_{\alpha}} = 2,2909 \text{ \AA}$$

La poudre à analyser est mise en suspension dans un collodion à 10% de procelloïdine dans l'acétate d'amyle et étendue en couche mince sur une plaque de verre. Le film ainsi obtenu après séchage à l'air est découpé en pastilles qui se placent dans le porte-objet de l'appareil, et tournent avec lui dans un plan perpendiculaire au trajet des rayons X.

La chambre dont nous disposons est une chambre à focalisation permettant la mesure d'angles de diffraction de 0 à 40° environ; elle est particulièrement précise pour la mesure des petits angles. Le facteur de chambre est de 0,484 avec du film Ilford.

Nous avons opéré avec des conditions d'exposition variables suivant l'anticathode choisie.

UTILISATION DE LA THERMOBALANCE SYSTEME "CHEVENARD"

Nous avons suivi les comportements thermiques dans l'air à la pression atmosphérique à l'aide d'une thermobalance système Chevenard.

Il s'agit d'un modèle classique à enregistrement photographique.

La montée en température du four de cette thermobalance est programmée et la vitesse de chauffe utilisée le plus souvent est de 150° C/h c'est-à-dire, 2,5° C/mn.

Les températures sont repérées à l'aide d'un thermocouple platine - platine rhodié à 10%, placé dans une gaine de quartz, à l'intérieur du four.

La sensibilité de cette balance, réétalonnée au début de chaque opération, correspond, sur le papier photographique, à environ 156 mm de déviation pour une perte de poids de 200 mg.

UTILISATION DE LA THERMOBALANCE A ENREGISTREMENT ELECTRONIQUE

Nous avons mis en œuvre la thermobalance système Eyraud (22) pour nos essais de thermogravimétrie en atmosphère spéciale soit à pression réduite, soit dans un gaz autre que l'air.

Dans ce but nous avons adjoint à l'organe de pesée une installation spéciale dont nous indiquons le schéma (figure 2) (23).

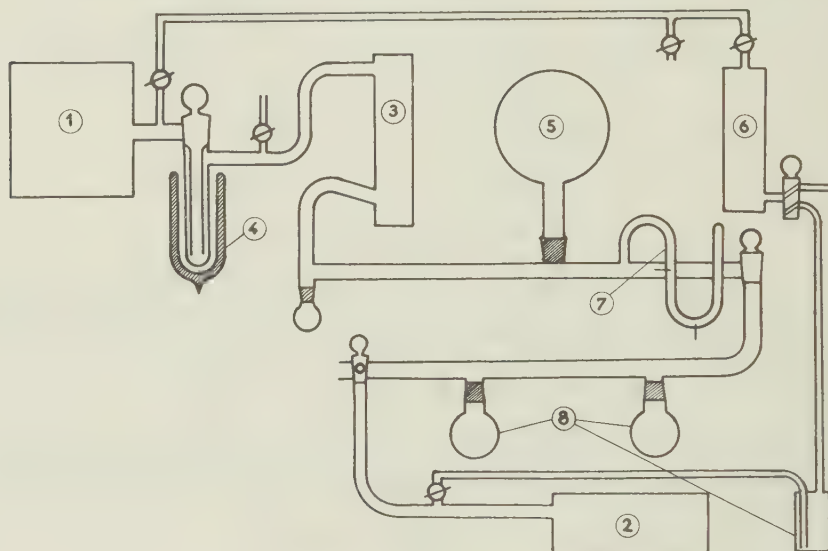


Figure 2

1 - thermobalance Ugine-Eyraud - 2 - pompe à palettes à double étage - 3 - pompe à diffusion de vapeur de mercure - 4 - piège avec Dewar pour azote liquide - 5 - réserve de vide - 6 - jauge de MacLeod - 7 - manomètre de sécurité - 8 - pièges à anhydride phosphorique.

Avec cette installation qui comporte essentiellement une pompe à palettes et une pompe à diffusion de vapeur de mercure, nous pouvons obtenir dans l'enceinte de la thermobalance des pressions quelconques comprises entre la pression atmosphérique et 10^{-4} à 10^{-5} mm de mercure, et cela quel que soit le gaz. Si la pression désirée est supérieure à 5.10^{-3} mm de mercure, il suffit d'employer la pompe à palettes à double étage; si elle est inférieure il faut mettre en marche la pompe à diffusion de vapeur de mercure.

L'utilisation d'une pompe à diffusion de vapeur de mercure implique la présence d'un circuit de "sécurité" sur le chauffage. Ce circuit annexe comprend un manomètre à gaz branché sur la canalisation principale puisque la pompe ne doit s'amorcer que pour une pression maxima de 3 à 4 mm de mercure, et un manomètre à eau ne permettant le chauffage que pour un courant d'eau de refroidissement suffisant. Ces manomètres de sécurité sont garnis de mercure et comportent deux électrodes de tungstène disposées convenablement. Les deux manomètres sont installés en série avec le secondaire d'un transformateur de 8 V, un interrupteur et l'électroaimant d'un basculeur à mercure.

D'autre part la présence de vapeurs de mercure exige l'utilisation d'un piège garni d'azote liquide pour l'obtention des très basses pressions. Ce piège est d'ailleurs indispensable dans bien des cas pour éviter l'adsorption de mercure sur les pièces mécaniques sensibles, même lorsque la pompe à diffusion de vapeur de mercure ne fonctionne pas. Il est alors généralement suffisant de le garnir de glace.

Il est par ailleurs indispensable de prévoir une réserve de vide si l'on veut utiliser la pompe à diffusion de vapeur de mercure en arrêtant momentanément la pompe à palettes. Cette réserve est constituée par des ballons de verre.

Pour ne pas polluer trop rapidement l'huile de la pompe à palettes nous disposons plusieurs pièges pour capter les vapeurs libérées par les produits traités. Dans notre cas il s'agit surtout de vapeur d'eau : les pièges sont garnis d'anhydride phosphorique.

La mesure des pressions peut être effectuée soit par une jauge de MacLeod, soit par un manomètre différentiel à mercure, soit par une jauge de type Pirani que l'on peut disposer à l'une quelconque des sorties de la canalisation.

L'ensemble de l'installation est en verre pyrex. Les raccordements des différentes parties sont réalisés par rodages sphériques, garnis d'une graisse à vide spéciale (PB 2 CGR).

La thermobalance est équipée d'un four à circulation d'eau dont la montée en température doit être programmée.

La régulation de ce four est indiquée sur la figure 3. Elle comprend deux circuits intitulés "tout" et "peu" branchés sur un programmeur de la Pyrométrie Industrielle. Le circuit "tout" ne marche que lorsque la température est inférieure au programme proposé et le circuit "peu" fournit une tension d'entretien facultative. Un thermocouple fixe platine - platine rhodié est disposé à l'intérieur du four et relié directement au programmeur. Nous avons repéré une fois pour toutes la correspondance des températures de la nacelle et du four, et tracé la courbe résultante (figure 4).

Les montées de température sont programmées de façon à avoir un chauffage de 180°C/h, 90°C/h, 45°C/h, 22,5°C/h ou 11,25°C/h au choix.

La sensibilité de la balance, réglable à volonté, assure une précision de l'ordre du 1/10 de mg.

La thermobalance commande un millivoltmètre enregistreur MECI.

Pour avoir le moins de réactions possibles des produits étudiés avec les matériaux de l'enceinte de mesure, nous avons utilisé des nacelles de quartz. L'ensemble du système de suspension de la nacelle est en platine ou en platine rhodié.

D'autre part étant donné l'existence dans toute enceinte non isotherme, à pression réduite, de poussées moléculaires qui dépendent de la pression, de la température, de la forme et de la position de la nacelle (16), nous avons adopté un modèle de tube de thermobalance approprié (figure 5).

Ce tube est en quartz dans sa partie inférieure puisque nous atteignons des températures de l'ordre de 900°C. Il est d'une longueur telle que son extrémité inférieure soit à 20 mm au-dessous du milieu du four, ce four étant à une position invariante pour toutes nos opérations. Il comporte, à 40 mm de son extrémité inférieure des renflements symétriques permettant de supporter un disque de

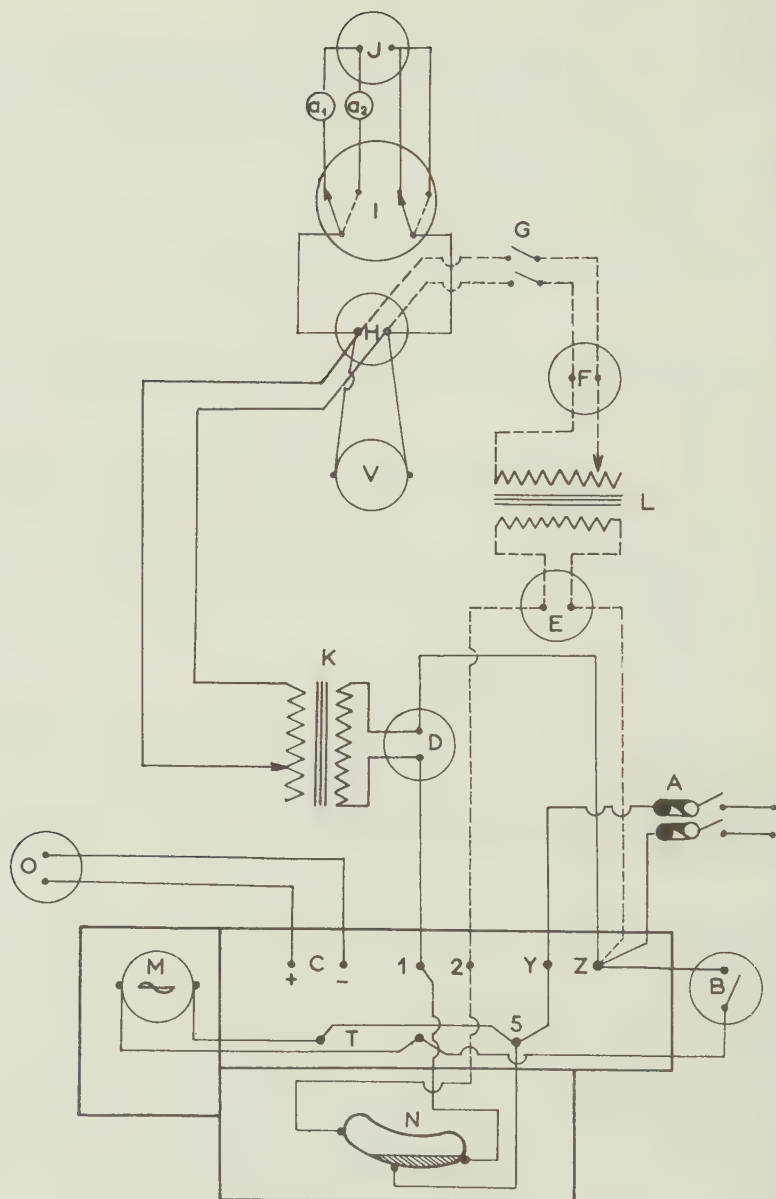


Figure 3

A - interrupteur général avec fusibles, alimenté en 220 V - B - interrupteur du circuit moteur
 C - bornes du thermocouple sur le régulateur - D, E, F et H - branchements des alternostats
 G - interrupteur du circuit "peu" - I - inverseur permettant de mettre en circuit l'un ou l'autre
 des ampèremètres a_1 et a_2 , dont les sensibilités sont différentes - J - prise de chauffage du
 four - K et L - alternostats Ferrix O - 220 V - M - moteur du programmeur - N - basculeur
 à mercure - O - jonction avec le thermocouple placé dans le four - 1, 2, 5, Y, Z et T - bornes
 du programmeur.

————— : circuit "tout", - - - - - : circuit "peu".

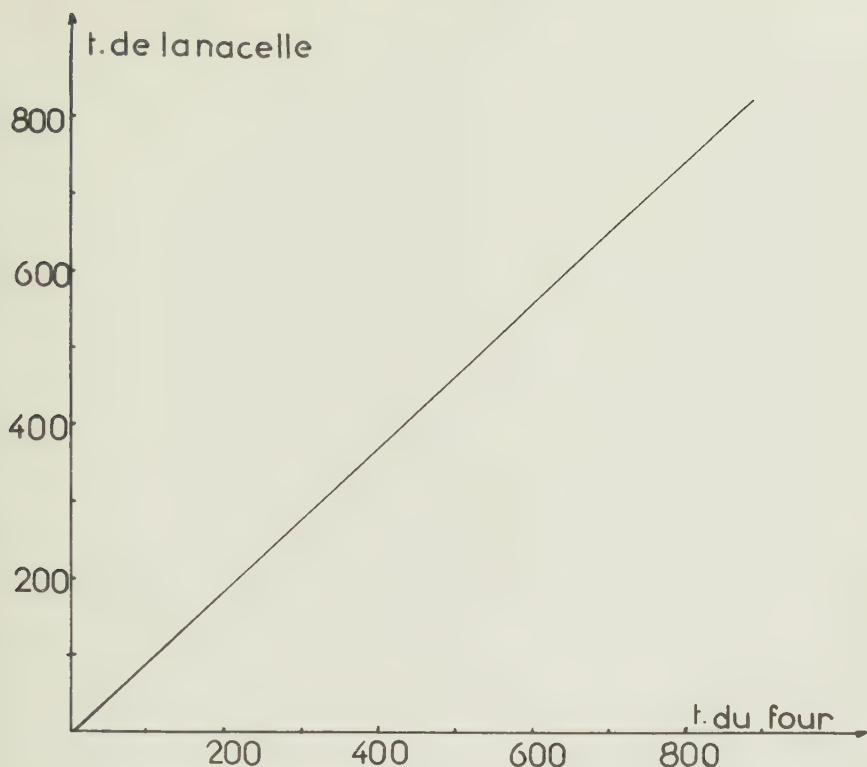


Figure 4

Correspondance des températures du four et de la nacelle.

quartz, exactement ajusté pour coulisser dans le tube et percé en son centre d'un trou de 2 mm de diamètre de façon à laisser passer la suspension, un fil de platine rhodié de 5/100.

Nous réservons donc de cette manière une enceinte réactionnelle cylindrique de 40 mm de haut et de 20 mm de diamètre environ, à peu près isotherme et située exactement au milieu du four. Nous sommes arrivés ainsi à réduire les effets de poussées moléculaires dans le rapport du mg au 1/10 de mg comme le montrent les courbes de la figure 6.

Néanmoins il demeure nécessaire de faire un enregistrement témoin avec la nacelle vide, dans les mêmes conditions de position, de température et de pression avant chaque opération. Cela nous permet de corriger les courbes obtenues avec le produit lui-même aussi bien pour les poussées moléculaires que pour la poussée d'Archimède, le volume du produit traité étant négligeable par rapport à celui de la nacelle elle-même.

Tous les résultats que nous donnerons sous forme de tableaux ou sous forme de courbes auront été ainsi préalablement corrigés.

Pratiquement nous opérons généralement par séries d'opérations dans les mêmes conditions avec des nacelles identiques et une même position de four pour lesquelles un seul enregistrement témoin est suffisant.

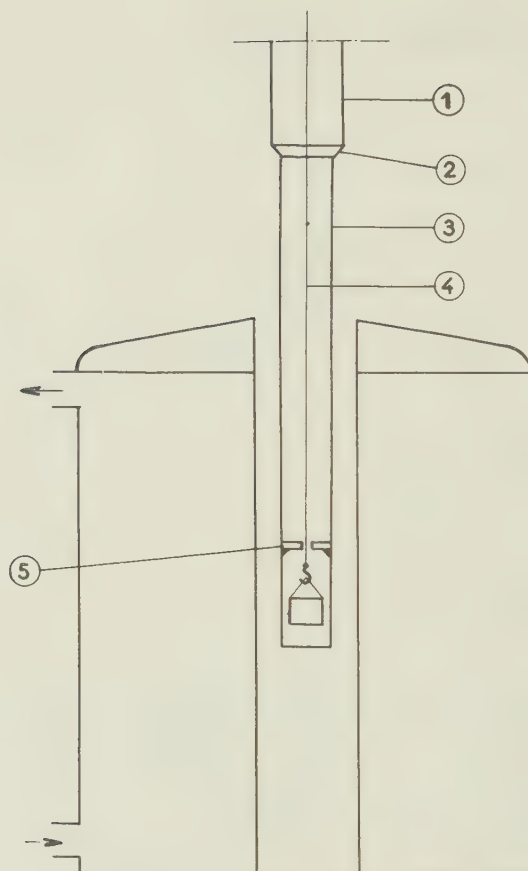


Figure 5

1 - pyrex - 2 - soudure quartz-pyrex - 3 - quartz translucide -
4 - fil de suspension 5/100, Pt/Rh 10 % - 5 - disque de quartz.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Nous avons utilisé pour cette technique un appareillage inspiré de celui de Turlier (29).

Le bloc réactionnel est un cylindre d'alliage kanthal dans lequel sont ménagées trois cavités cylindriques, absolument symétriques par rapport à l'axe de l'ensemble. L'une de ces cavités contient le produit à analyser convenablement tassé et les deux autres de la magnésie pure calcinée. L'une des deux soudures chaudes d'un thermocouple différentiel est placée au milieu de la cavité contenant le produit à analyser tandis que l'autre se trouve dans l'une des cavités renfermant la magnésie. La troisième cavité remplie de magnésie comporte un

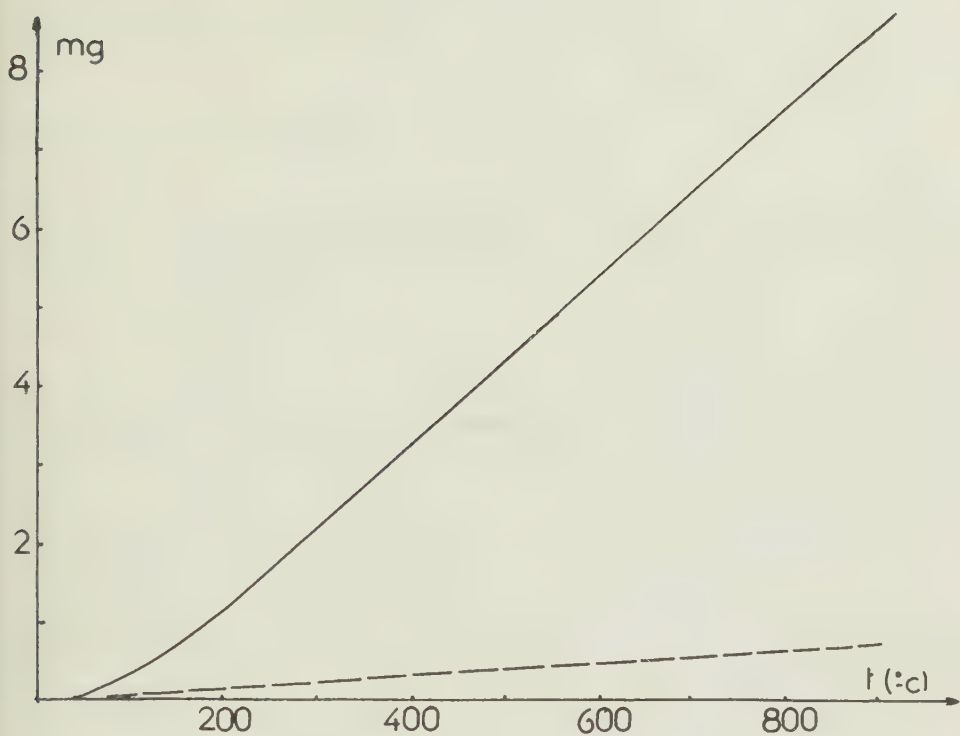


Figure 6

Courbes de thermogravimétrie effectuées sur des nacelles vides à la thermobalance Eyraud.

— : installation ordinaire --- : dispositif avec enceinte isotherme

thermocouple simple permettant la mesure de la température moyenne des produits.

Les soudures froides sont paraffinées et immergées dans un vase Dewar contenant de la glace. Il n'y a donc aucune correction de soudure froide à faire. Les thermocouples sont en platine et platine rhodié à 10%.

Nous disposions au début d'un millivoltmètre MECI du type XY permettant d'enregistrer directement la force électromotrice du thermocouple différentiel en fonction de la température. Nous avons dû par la suite nous contenter d'un millivoltmètre enregistreur simple à une seule entrée, inscrivant la force électromotrice du thermocouple différentiel en fonction linéaire du temps. Nous disposons par ailleurs d'une montée en température linéaire à $4^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ contrôlée par un millivoltmètre manuel dont les indications sont reportées sur la courbe ΔT en fonction du temps, de l'enregistreur.

ANALYSES CHIMIQUES

A - DOSAGE DU NICKEL -

La méthode pondérale à la diméthylglyoxime nous a donné de très bons résultats.

Pour pouvoir l'appliquer nous décomposons le molybdate par l'acide sulfurique de façon à avoir le nickel sous forme ionique.

La précision de ces dosages est supérieure à 5/1 000, donc très satisfaisante.

B - DOSAGE DU COBALT -

Nous avons utilisé le dosage classique par gravimétrie, en fixant le cobalt sous forme de sulfate. La séparation du molybdène et du cobalt étant longue et assez délicate, et nécessitant l'apport de nombreux ions étrangers, nous avons préféré y renoncer.

Par évaporation à sec du molybdate de cobalt en présence d'acide sulfurique, jusqu'à cessation de fumées blanches, et calcination ultérieure du résidu à 420-450°C, nous obtenons du sulfate de cobalt anhydre et du trioxyde de molybdène que nous pouvons peser. La sublimation de MoO_3 ne commençant, à pression atmosphérique, qu'à partir de 520°C environ, ce n'est pas ici une cause d'erreur.

Ces dosages nécessitent évidemment la connaissance préalable de la teneur en molybdène. Leur précision est de l'ordre de 1‰.

C - DOSAGE DU MANGANESE -

Nous opérons la séparation du manganèse en précipitant le bioxyde par action de l'eau oxygénée en milieu ammoniacal, à chaud, sur des solutions de molybdate de manganèse décomposé par l'acide sulfurique.

Le bioxyde de manganèse est ensuite calciné au four électrique entre 900 et 950°C, de façon à obtenir Mn_2O_3 que nous pesons.

Ces dosages concordent à moins de 0,5% et sont donc tout à fait valables pour nos déterminations.

D - DOSAGE DE L'AMMONIAC -

Nos produits étant précipités en solution ammoniacale nous avons voulu vérifier leur teneur en ammoniac.

Pour cela nous avons utilisé la méthode classique de dosage de l'ion ammonium, par déplacement à la soude concentrée 10 N et titration de l'ammoniac dégagé par une solution titrée d'acide sulfurique.

Avant l'attaque par la soude nous décomposons le molybdate par de l'acide sulfurique dilué de façon à avoir tous les ions en solution.

Ce dosage s'effectue dans une enceinte absolument étanche, analogue à un appareil à distiller : ballon à fond plat surmonté d'un réfrigérant vertical terminé par un tube coudé qui plonge dans une solution d'acide titré. Une boule à brome permet l'introduction de la soude dans le ballon sans départ d'ammoniac.

E - DOSAGE DU MOLYBDENE -

Nous avons mis en œuvre parallèlement plusieurs méthodes de dosage du molybdène sur des solutions connues de trioxyde de molybdène (R. P.) dans l'ammoniaque diluée.

Nous avons tout d'abord essayé de réduire le molybdène hexavalent en molybdène trivalent par le zinc amalgamé dans la colonne de Jones (17).

Nos premiers essais utilisaient des aiguilles de zinc coupées en morceaux de 2 à 3 mm de longueur. La solution réduite sur la colonne était aussitôt réoxydée par une solution d'alun ferrique décolorée par l'acide phosphorique, et le fer ferreux dosé par une solution titrée N/10 de bichromate de potassium en présence de diphénylaminésulfonate de baryum.

Les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants. Nous avons alors tenté de remplacer le zinc en aiguilles par du zinc en tournures donnant une surface de contact beaucoup plus grande : les résultats n'ont pas été meilleurs.

Nous avons ensuite reproduit la méthode indiquée par Colleuille (14). Cet auteur maintenait la solution à doser à l'ébullition en présence d'une certaine quantité de zinc amalgamé en grenailles pour réduire le molybdène hexavalent en molybdène trivalent. Les résultats obtenus se sont avérés toujours trop faibles de même que pour d'autres essais où la grenaille fut remplacée par de la tournure de zinc. Le dosage est probablement faussé par une réoxydation partielle à l'air du molybdène trivalent.

La méthode aux amalgames liquides, indiquée par Tamaki Nakazono (18) et Kinichi Someya (19) offre quelques difficultés. Le dosage nécessite la séparation de l'amalgame et de la solution réduite par décantation, or si on laisse passer une goutte d'amalgame liquide il réduit la solution titrée oxydante, conduisant à une erreur par excès. Si on laisse au contraire une goutte de solution sur l'amalgame on fait une erreur par défaut, la méthode est donc peu pratique.

La méthode de dosage par oxydo-réduction la plus valable à notre avis consiste à réduire le molybdène hexavalent par la poudre d'aluminium en milieu sulfurique avec réoxydation ultérieure directe par une solution titrée de permanganate de potassium, le tout sous courant d'azote (21).

Cependant cette méthode appliquée conjointement à une réoxydation par des solutions titrées de sels cériques, en présence d'orthophénanthroline ferreuse, ne nous a pas donné des résultats meilleurs qu'avec des solutions de permanganate de potassium, connues pour être moins stables. La précision (3 à 4%) n'était pas suffisante pour une étude valable des divers molybdates mis en évidence.

Les difficultés de dosage du molybdène par oxydo-réduction tiennent à plusieurs causes : le molybdène hexavalent se réduit assez difficilement en molybdène trivalent; il se réoxyde presque spontanément et en particulier trop facilement en présence de traces d'air, en molybdène pentavalent; il est en revanche peu commode à réoxyder de la valence +5 à la valence +6. Il faut donc attendre très longtemps pour obtenir l'équilibre, et à la température de la ré-

action (40°C environ). Ce traitement entraîne généralement la décomposition de l'indicateur coloré qui consomme lui-même une certaine quantité de solution oxydante. De plus la trop grande durée du dosage augmente encore les risques d'erreur comme pour tous les dosages d'oxydo-réduction.

Nous avons aussi appliqué une méthode tout à fait différente qui consiste à précipiter le molybdène hexavalent en milieu acide par l'alphabenzofénoxime (20), à calciner le précipité obtenu et à peser le trioxyde de molybdène restant. Mais les résultats sont toujours trop faibles sans doute parce qu'il est assez difficile de maintenir le four où s'effectue la calcination dans l'intervalle de température convenable : la température doit être suffisante pour décomposer le produit organique, mais pas trop élevée cependant pour éviter la sublimation du trioxyde de molybdène. Pratiquement la température devrait rester comprise entre 515 et 525°C.

Après ces différents essais peu encourageants de dosage par oxydo-réduction ou par précipitation d'un complexe organique, nous avons repris la méthode consistant à précipiter le molybdate de plomb. La principale difficulté est due à la finesse du précipité qui passe à travers tous les filtres et ne peut être séparé quantitativement des eaux-mères.

Nous avons adopté une variante inspirée de la méthode de Killefer et Linz pour le dosage du molybdène dans le molybdate de calcium (25) : quelques centaines de mg de produit sont attaquées par 5 cc d'acide nitrique concentré, 5 cc d'acide chlorhydrique concentré et 10 cc d'eau distillée à l'ébullition. Après refroidissement on ajoute à ceci 5 cc d'ammoniaque concentrée et on porte à l'ébullition. L'ensemble est ensuite repris par 10 cc d'eau distillée et 15 cc d'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition. Après retour à température ambiante la solution est additionnée de 10 cc d'eau distillée, de quelques gouttes d'eau oxygénée et de 30 cc d'ammoniaque concentrée pour réoxyder le molybdène et les cations à leur valence maxima si cela était nécessaire et précipiter les hydroxydes. On filtre alors les précipités éventuels : c'est en particulier le cas lors des dosages des molybdates de manganèse, il faut alors bien laver le filtre à l'eau distillée chaude pour ne pas avoir de rétention d'ions molybdates. La partie liquide étendue à 400 cc environ est neutralisée par l'acide chlorhydrique concentré en présence d'héliantine et acidifiée par 10 cc supplémentaires de cet acide. On lui ajoute alors une dizaine de centimètres cubes d'une solution d'acétate de plomb contenant 114 g de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, 3 H_2O et 1 cc d'acide acétique glacial par litre. Le précipité blanc qui apparaît se redissout aussitôt. La solution est portée à l'ébullition et additionnée d'une petite quantité de pulpe de papier. On précipite ensuite le molybdate de plomb à chaud par addition d'une solution d'acétate d'ammonium (303 g par litre). L'addition est rapide jusqu'à ce que la précipitation commence ; elle doit être ensuite effectuée goutte à goutte, sous agitation. On laisse reposer une heure environ puis le précipité est retenu sur filtre bleu sans cendres, au büchner, et lavé avec une solution aqueuse chaude à 30 g d'acétate d'ammonium et 10 cc d'acide nitrique concentré par litre.

Le précipité est finalement calciné dans un four électrique entre 700 et 800°C pendant deux heures et demie.

Ce dosage peut atteindre une précision de 5/1 000 convenant bien à nos besoins.

C'est la méthode que nous avons adoptée pour déterminer la composition de nos produits.

II

ÉTUDE DES MOLYBDATES DE NICKEL HYDRATÉS

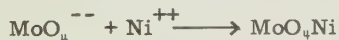
Les différents auteurs qui ont préparé le molybdate de nickel par voie humide sont partis d'une solution soit de molybdate de soude normal, soit de paramolybdate d'ammonium (13), (12), (14), (30). Nous avons préféré opérer avec des quantités connues de trioxyde de molybdène en solution dans l'ammoniaque diluée.

C'est au cours de cette préparation par voie humide que nous avons observé la formation de deux types de composés oxygénés de molybdène et de nickel dont les structures sont différentes.

Nous avons constaté en effet qu'en faisant varier les conditions de précipitation nous obtenions deux types de produits, l'un jaune et l'autre vert, qui ne donnaient pas le même diagramme de poudres par diffraction des rayons X. Au cours d'essais successifs nous nous sommes aperçus qu'en partant des mêmes quantités relatives de nitrate de nickel et de trioxyde de molybdène, l'obtention de l'un ou l'autre de ces composés dépendait de la quantité d'ammoniaque utilisée initialement pour dissoudre MoO_3 .

PREPARATION DES MOLYBDATES DE NICKEL

Pour les essais systématiques de précipitation, nous sommes partis généralement de 20 g de MoO_3 (R.P.) et de 40,3 g de $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$, 6 H_2O , c'est-à-dire des quantités stoechiométriques pour la réaction théorique :



Pour de faibles quantités initiales d'ammoniaque, pratiquement pour un pH de précipitation inférieur à 5,8, apparaît un molybdate de nickel "jaune" et pour des quantités d'ammoniaque croissantes nous aboutissons à des molybdates "verts" qui, bien cristallisés d'abord, deviennent de moins en moins bien organisés à mesure que le pH croît.

Ces produits ont été suivis et caractérisés d'après leurs diagrammes de diffraction des rayons X. Nous avons gardé la dénomination de molybdates de nickel du type "jaune" pour les produits ayant la structure du premier molyb-

date jaune préparé, c'est-à-dire aux pH les plus acides, et celle de molybdates de nickel de type "vert" pour les autres, bien que leur couleur varie du vert franc au jaune verdâtre lorsque le pH de précipitation diminue.

Cependant nous avons observé aux conditions limites de précipitation des deux types de molybdates, une coprécipitation des deux composés.

Autrement dit, si nous disposons au départ 5 g de NH_3 ajouté sous la forme d'un certain volume d'ammoniaque diluée normale, nous précipitons du molybdate de nickel "jaune" seul; pour 5,15 g nous obtenons un mélange avec prédominance de composé du type "jaune"; pour 5,5 g de NH_3 nous coprécipitons un mélange avec prédominance de composé "vert" et pour une quantité supérieure à 6 g il n'y a plus trace de composé de type "jaune" sur le diagramme de diffraction des rayons X.

Nous sommes donc en présence de deux phases solides distinctes qui peuvent coprécipiter dans certaines conditions.

Ces deux phases solides sont caractérisées par leur diagramme de diffraction de poudres par les rayons X.

COMPOSITION DES PRODUITS PREPARES

La composition des différents produits préparés a été étudiée par les méthodes de dosage indiquées précédemment.

Nous avons déterminé sur ces produits solides le molybdène, le nickel et les ions ammonium qui pouvaient y être inclus.

Ces composés ayant une certaine tendance à adsorber de l'eau dès la température ambiante il nous semble plus correct de comparer leurs rapports Ni/Mo que les pourcentages des différents éléments par rapport aux produits initiaux.

Nous avons cependant essayé de leur attribuer une formule brute en tenant compte des quantités d'eau trouvées par différence. Ces résultats sont groupés dans le tableau I.

Tableau I

Composé étudié	% Ni	% Mo	Ni/Mo	% NH_3	% H_2O	Formule brute
Mol. Ni jaune II	24,35	39,9	1,00	0,8	8,4	MoO_3 , 1,00 NiO, 1,1 H_2O
Mol. Ni jaune IV	27,4	40,75	1,10	1,1	2,9	MoO_3 , 1,10 NiO, 0,4 H_2O
Mol. Ni jaune VI	25,85	37,6	1,13	1,8	8,9	MoO_3 , 1,13 NiO, 1,3 H_2O
Mol. Ni vert 1	30,35	30,9	1,61	2,9	12,1	MoO_3 , 1,61 NiO, 2,1 H_2O
Mol. Ni vert 2	31,5	28,3	1,82	1,7	15,8	MoO_3 , 1,82 NiO, 3,0 H_2O
Mol. Ni vert 3	32,2	27,6	1,91	1,7	16,9	MoO_3 , 1,91 NiO, 3,3 H_2O

Nous pouvons remarquer que les deux phases contiennent une certaine proportion d'ammoniac : 0,8 à 3% suivant les cas.

Mais le fait le plus marquant est que nous n'obtenions pratiquement pas de composés stoechiométriques.

Le tableau I représente dans l'ordre les compositions de produits précipités à des pH allant de 5 à 8. Nous voyons que des pH de précipitation croissants donnent lieu à la formation de composés de plus en plus basiques.

Les composés de type "jaune" sont neutres ou faiblement basiques, l'excès étant d'environ 10% par rapport à la composition stoechiométrique MoO_4Ni .

Les composés du type "vert" par contre sont nettement basiques, avec de 1 à 2 atomes de nickel par atome de molybdène.

L'existence de molybdates de nickel verts et jaunes avait déjà été signalée par Marckwald (13) mais cet auteur ne concluait qu'à une différence de teneur en eau. Il avait isolé :

a) NiO , MoO_3 , $5\text{H}_2\text{O}$ vert.

b) $3(\text{NiO}$, $\text{MoO}_3)$, $2\text{H}_2\text{O}$ jaune.

c) NiO , MoO_3 , $2\text{H}_2\text{O}$ jaune.

Le molybdate de nickel vert (a) était préparé à froid à partir de solutions de Na_2O , MoO_3 et de NiCl_2 tandis que les molybdates de nickel jaunes étaient précipités à chaud par action de Na_2O , MoO_3 pour (b) et de Na_2O , 2MoO_3 pour (c) sur du chlorure de nickel.

Il est normal que cet auteur et ceux qui ont utilisé des solutions de paramolybdate d'ammonium (12), (14), (30), aient obtenu des composés neutres ou acides. Nous avons nous-même mis en solution du molybdate de sodium ou du paramolybdate d'ammonium du commerce, et observé que les liqueurs obtenues avaient un pH voisin de 5.

Par ailleurs si aucun composé oxygéné basique de molybdène et de nickel n'avait été jusqu'ici signalé, il faut noter cependant que Carrière, Guitter et Annouar (27) avaient étudié la précipitation de molybdates basiques de zinc tels que MoO_3 , 2ZnO et 5MoO_3 , 7ZnO par voie humide en milieu neutre ou alcalin.

Des molybdates basiques de plomb : MoO_3PbO , PbO et de cuivre : 3CuMoO_4 , CuO ont aussi été mentionnés (25).

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

La phase de molybdate de nickel du type "jaune" correspond toujours à un produit bien cristallisé donnant un diagramme de diffraction des rayons X net, avec des raies pouvant être indexées avec précision. Ce diagramme est le même quel que soit le pH de précipitation du produit.

Ces clichés ont été effectués avec une anticathode de cuivre donnant avec le monochromateur à lame courbe une longueur d'onde moyenne pour la raie K_α .

de $\lambda_{\text{moy}} = 1,5418 \text{ \AA}$. Ils ont généralement été obtenus après 1h15 de pose sous 50 KV et 7 mA.

Nous avons dénommé type "O" les clichés ainsi obtenus avec les molybdates de nickel "jaunes". Les intensités des raies avec les valeurs correspondantes des distances réticulaires sont indiquées dans le tableau II.

Tableau II

TYPE O				TYPE M					
i d		i d		i d		i d		i d	
tf	4,57	m	1,808	i	7,29	f	2,00	tf	1,334
m	4,30	m	1,710	i	5,07	f	1,960	f	1,274
m	4,06	f	1,671	f	4,71	m	1,851	tf	1,256
ti	3,26	af	1,639	i	3,77	f	1,807	tf	1,242
ti	2,99	tf	1,584	f	3,64	m	1,788		
m	2,81	m	1,502	i	3,34	f	1,733		
af	2,68	m	1,471	i	3,01	m	1,662		
m	2,46	f	1,426	f	2,77	tf	1,593		
f	2,38	af	1,369	m	2,67	m	1,574		
f	2,27	f	1,326	i	2,59	f	1,550		
af	2,20	tf	1,287	tf	2,53	m	1,502		
m	2,05			tf	2,36	tf	1,405		
af	2,02			m	2,31	tf	1,395		
m	1,911			f	2,23	tf	1,370		

La phase de molybdate de nickel du type "vert" correspond toujours à un même diagramme de diffraction des rayons X lorsque l'on fait varier le pH de précipitation donc la composition. Cependant le produit devient de plus en plus mal organisé à mesure que la teneur en nickel augmente dans la phase solide. Les raies restent à la même place mais elles s'élargissent, disparaissent peu à peu et sont insensiblement remplacées par des halos qui subsistent seuls lorsque les produits sont très mal cristallisés.

Les clichés de cette phase de molybdate de nickel "vert" ont été dénommés du type "M" et nous avons indiqué dans le tableau II les intensités des raies et les valeurs correspondantes des distances réticulaires pour un produit bien cristallisé.

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE A L'AIR ET A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE DES MOLYBDATES DE NICKEL HYDRATES

Nous avons suivi le comportement des différents produits à l'aide de la thermobalance système Chevenard.

MOLYBDATES DE NICKEL DU TYPE "JAUNE" -

Ces composés sont chauffés à l'air, à la pression atmosphérique, dans des nacelles ouvertes, sans aucun inconvénient. La vitesse de chauffage choisie est linéaire et voisine de $2,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

Nous pouvons suivre sur la figure 7 le comportement de trois produits préparés séparément. Jusqu'à $750-800^{\circ}\text{C}$ l'allure des courbes de pertes de poids en fonction de la température est la même pour les trois échantillons. La différence globale est due probablement à la différence de teneur en eau initiale, eau adsorbée ou eau d'hydratation. Mais nous remarquons de plus que deux des

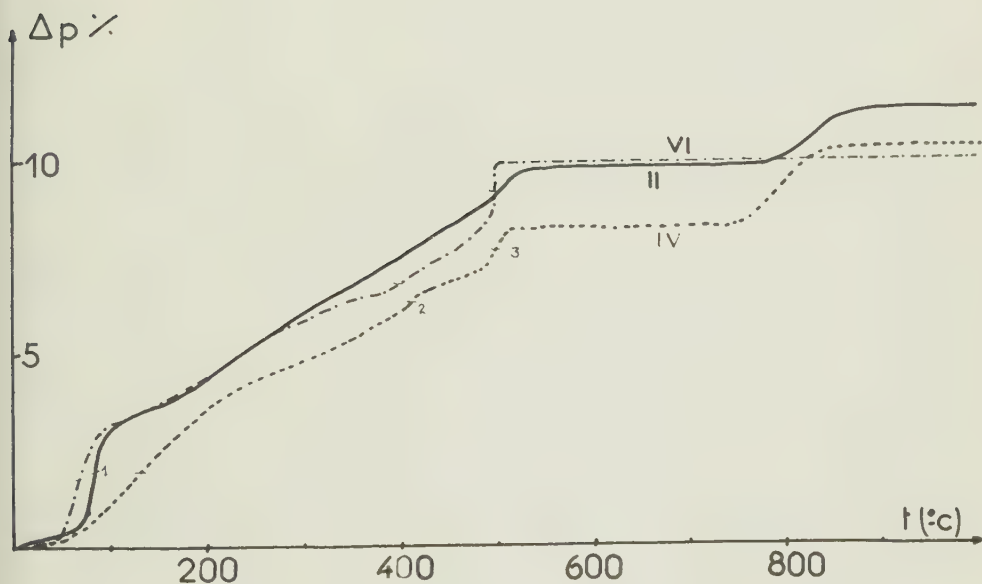


Figure 7

Comportement thermique à l'air des molybdates de nickel du type "jaune".

composés, les plus pauvres en nickel, présentent une nouvelle perte de poids au-dessus de 800°C qui ne correspond manifestement pas à des projections étant donné l'allure modérée du phénomène.

Pour tenter d'élucider ce point nous avons soumis à la diffraction des rayons X les produits pris à différents stades du traitement thermique ainsi qu'en fin de chauffage. Avant tout traitement nous avons vu que tous les produits présentent un diagramme identique du type "O" (tableau II). A partir de 600° C et jusqu'en fin d'opération, après refroidissement à l'air, ils présentent encore des diagrammes identiques entre eux mais de type "P". Les intensités relatives et les distances réticulaires des différentes raies de ce diagramme de type "P" sont résumées dans le tableau III. Ce type correspond exactement aux clichés de diffraction obtenus pour des molybdates anhydres considérés comme stoechiométriques : MoO_4Ni , préparés entre autres procédés par voie sèche (14), (30).

A ce type "P" se superposent, très faiblement d'ailleurs, pour le molybdate de nickel jaune VI chauffé, les raies de l'oxyde de nickel NiO .

On peut donc admettre que par chauffage à l'air le molybdate de nickel jaune hydraté stoechiométrique perde simplement son eau d'hydratation et d'adsorption tout au moins jusqu'à 500°C, et que les autres molybdates jaunes subissent une séparation du NiO excédentaire en même temps que la déshydratation.

Tableau III

TYPE P								TYPE N					
i d		i d		i d		i d		i d		i d		i d	
ti	6, 16	ti	2, 74	f	1, 820	m	1, 435	m	6, 70	m	2, 30	tf	1, 546
f	5, 50	f	2, 64	f	1, 794	i	1, 407	f	6, 20	m	2, 22	m	1, 524
f	4, 94	m	2, 47	f	1, 745	i	1, 393	f	4, 97	tf	2, 18	f	1, 459
m	4, 67	m	2, 40	m	1, 712	tf	1, 379	f	4, 64	f	2, 15	m	1, 435
f	4, 44	m	2, 32	tf	1, 695	tf	1, 368	tf	4, 46	f	2, 05	f	1, 379
f	4, 38	m	2, 18	i	1, 628	tf	1, 359	m	3, 78	m	1, 987	tf	1, 274
f	4, 07	f	2, 15	i	1, 615	tf	1, 337	m	3, 50	tf	1, 944	m	1, 204
m	3, 77	f	2, 09	i	1, 591	m	1, 283	tf	3, 42	m	1, 904		
ti	3, 50	ti	2, 05	i	1, 581	m	1, 277	ti	3, 35	tf	1, 851		
m	3, 33	m	1, 976	f	1, 564	m	1, 266	m	3, 27	m	1, 742		
f	3, 27	f	1, 952	f	1, 550	m	1, 261	m	3, 12	m	1, 695		
tf	3, 24	ti	1, 907	f	1, 537	i	1, 234	m	2, 77	f	1, 665		
f	3, 16	f	1, 871	f	1, 519	f	1, 214	tf	2, 71	m	1, 638		
ti	3, 09	f	1, 840	ti	1, 493			m	2, 65	tf	1, 598		
f	3, 00	f	1, 827	m	1, 453			f	2, 48	m	1, 571		

MOLYBDATES DE NICKEL DU TYPE "VERT" -

Ces composés ont été chauffés dans les mêmes conditions que précédemment : sous pression atmosphérique, dans des nacelles ouvertes et avec un programme de montée en température linéaire de $2,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

Nous avons représenté sur la figure 8 les courbes concernant les variations de poids en fonction de la température de trois molybdates de nickel du type "vert".

La courbe 1 relative au produit le plus pauvre en nickel, comporte de même que les deux autres deux vagues de perte de poids jusqu'à 500°C qui correspondent vraisemblablement d'une part à de l'eau adsorbée, d'autre part à de l'eau d'hydratation.

Les courbes relatives aux produits 2 et 3 sont qualitativement analogues. Les pertes de poids sont ici suivies d'une reprise pour des températures supérieures à 600°C , fait qui ne se produisait pas au cours du traitement thermique des molybdates de nickel du type "jaune".

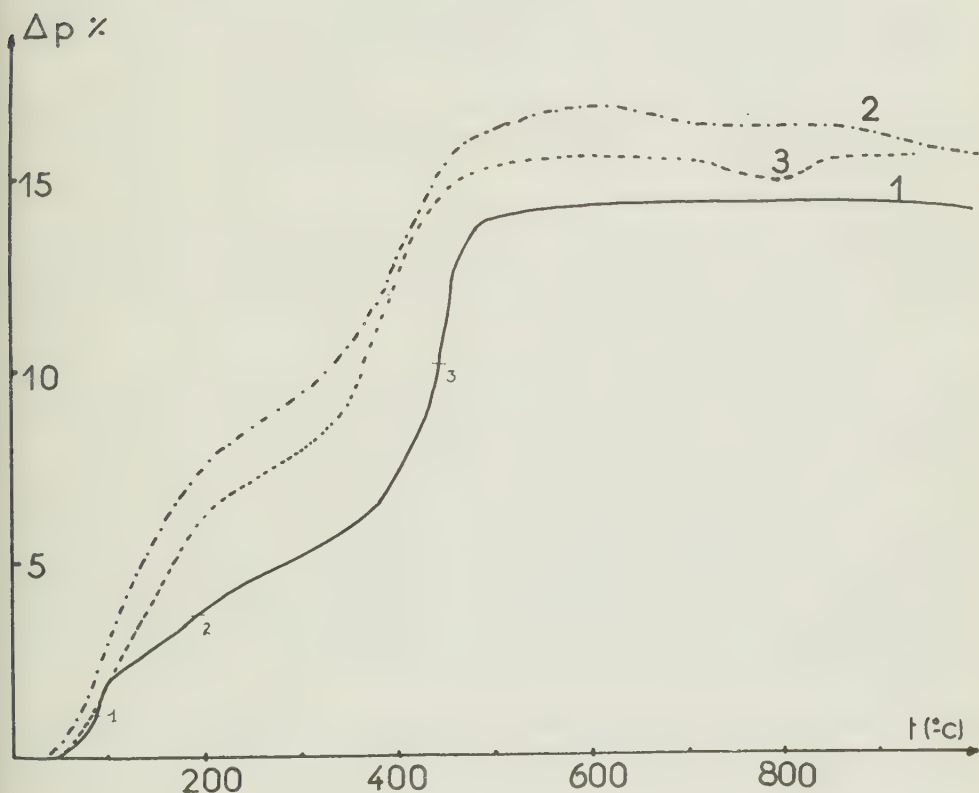


Figure 8

Comportement thermique à l'air des molybdates de nickel du type "vert".

Nous avons soumis ces produits à la diffraction des rayons X à l'issue des différentes étapes du traitement.

Nous avons vu que les molybdates de nickel "verts" de départ présentaient tous un diagramme de diffraction des rayons X du type "M" plus ou moins bien organisé (tableau II).

Si l'on arrête le chauffage vers 250-300°C le produit refroidi présente encore un cliché de diffraction du type "M".

Par contre du molybdate de nickel "vert" chauffé à 605°C environ, toujours dans les mêmes conditions, et refroidi brusquement présente un diagramme différent comportant une famille de raies que nous qualifions de type "N". Outre ces raies dont les intensités et positions sont indiquées dans le tableau III, on peut observer sur ce diagramme trois halos à l'emplacement des raies principales de NiO. Nous admettons que la phase initiale de molybdate de nickel "vert" a donné lieu par chauffage à deux phases différentes : de l'oxyde de nickel mal cristallisé et une phase dite "phase N" correspondant à un certain degré d'oxydation du composé oxydé de molybdène et de nickel.

Enfin le molybdate de nickel du type "vert" ayant subi un chauffage jusqu'à 1 000°C à la thermobalance Chevenard présente en fin de traitement un diagramme de diffraction des rayons X du type "P" (tableau III) c'est-à-dire correspondant à MoO_4Ni considéré comme stoechiométrique et anhydre, avec en plus les raies de l'oxyde de nickel NiO bien cristallisé.

Cette présence de NiO dans les produits finaux n'est pas extraordinaire puisque le produit de départ contient beaucoup plus de nickel que ne l'exigerait la formule brute MoO_4Ni .

La reprise de poids observée pour un chauffage à l'air à une température supérieure à 600°C correspond vraisemblablement à une oxydation : il ne doit s'agir en effet à cette température ni d'une réhydratation, ni d'une carbonatation. Il faut donc admettre l'existence d'une phase stable à haute température, qui ne serait pas au degré d'oxydation maximum du molybdène et du nickel. Nous l'appellerons phase "transitoire".

On peut donc admettre qu'au cours du chauffage de molybdates de nickel du type "vert" à l'air, et à pression atmosphérique, il se produise d'abord une déshydratation puis une réduction probablement due à la présence d'une certaine quantité d'ammoniac. Cette réduction serait enfin suivie d'une réoxydation.

La phase réduite intermédiaire correspond donc au cliché de diffraction du type "N". Elle comporte certainement un rapport nickel/molybdène inférieur à celui du produit de départ puisque nous avons pu observer simultanément la présence d'oxyde de nickel mal organisé. Nous ne pouvons cependant affirmer que ce composé ait un rapport Ni/Mo égal à 1. Nous n'avons pas pu le séparer du NiO décelé et l'aboutissement au composé stoechiométrique MoO_4Ni ne nous autorise pas à exclure la possibilité d'une nouvelle séparation de NiO au cours de la réoxydation.

TRAITEMENT THERMIQUE DES MOLYBDATES DE NICKEL HYDRATES SOUS PRESSION REDUITE

Cette étude sous pression réduite a été faite au moyen de la thermobalance à équilibrage magnétique système Eyraud adaptée à l'appareillage décrit plus haut (figure 2). Elle nous a permis d'aboutir aux résultats suivants :

MOLYBDATES DE NICKEL DU TYPE "JAUNE" -

Le comportement des molybdates de nickel du type "jaune" sous une pression de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure est indiqué sur la figure 9.

Nous pouvons tout d'abord remarquer, par comparaison avec les résultats indiqués sur la figure 7 relative au traitement thermique des mêmes composés à pression atmosphérique, que la perte de poids totale est nettement moins importante. Cet écart s'explique facilement du fait que les molybdates perdent sous pression réduite une partie de leur eau d'adsorption et peut-être de constitution à température ordinaire. Or l'enregistrement et le chauffage sont ici précédés d'une désorption sous vide, à température ambiante, difficilement contrôlable.

Ce traitement thermique sous pression réduite a été appliqué avec un programme de montée en température de $3^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. D'après la courbe 9 la déshydra-

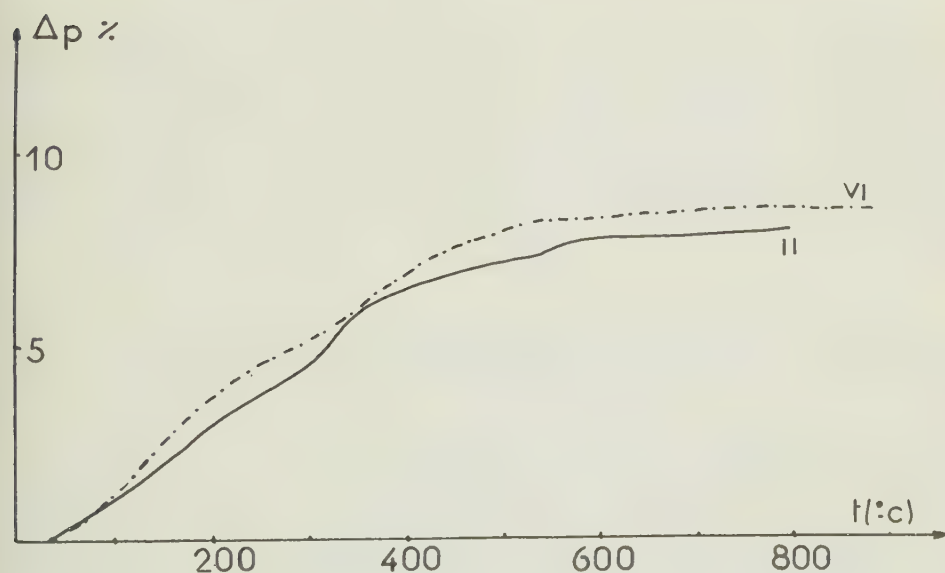


Figure 9

Comportement thermique sous pression réduite des molybdates de nickel du type "jaune".

tation semble se produire avec une vitesse plus faible que sous pression atmosphérique pour des températures équivalentes. Avec des programmes de chauffage beaucoup plus lents, de l'ordre de 45°C/h par exemple, nous n'observons pas de séparation plus nette des différentes vagues.

Après chauffage à 880°C et refroidissement rapide sous vide, ces composés présentent tous un cliché de diffraction des rayons X de type "P" (tableau III).

Les traitements thermiques à l'air et sous pression réduite semblent donc donner naissance aux mêmes composés lorsqu'ils sont appliqués aux molybdates de nickel du type "jaune".

MOLYBDATES DE NICKEL DU TYPE "VERT" -

Nous avons indiqué sur la figure 10 le comportement thermique de deux de ces composés sous une pression de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure.

Si nous comparons ce comportement sous pression réduite à celui de la figure 8 où les mêmes produits sont traités à pression atmosphérique nous remarquons que les pertes de poids correspondantes sont plus faibles sous pression réduite et cela pour les mêmes raisons que pour les molybdates de nickel du type "jaune". D'autre part les différences qui existaient entre les deux produits du même type lors du traitement à l'air ont presque disparu lors du traitement sous pression réduite. On peut donc en déduire que leur teneur en eau de constitution est initialement la même après séjour sous pression réduite à température ambiante.

Mais la remarque la plus importante est qu'il n'y a pas de reprise de poids sous une pression réduite de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure.

Si nous soumettons des produits du type "vert", après chauffage à 800 ou 880°C et refroidissement assez rapide sous vide, à la diffraction des rayons X ils donnent un cliché qui comprend le diagramme de type N associé au diagramme du NiO bien cristallisé. Il y a donc eu formation de la phase dite "transitoire".

Il semble exister une pression maxima au-dessous de laquelle il n'y a plus réoxydation de la phase réduite. Cette limite de pression ne semble pas être la même pour tous les composés du type vert.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

La comparaison des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques est rendue difficile pour deux raisons.

D'une part la tension de vapeur d'eau étant inhibitrice de la transformation les paramètres géométriques de l'enceinte de décomposition jouent un rôle sur la cinétique apparente du phénomène. L'analyse thermique différentielle exige de tasser l'échantillon en poudre et par là même implique une transformation sous pression atmosphérique de vapeur d'eau, les phénomènes de diffusion étant très limités dans le bloc calorimétrique. Au contraire la convection naturelle dans le creuset porte-échantillon de la thermobalance Chevenard renouvelle constamment l'atmosphère au-dessus du produit.

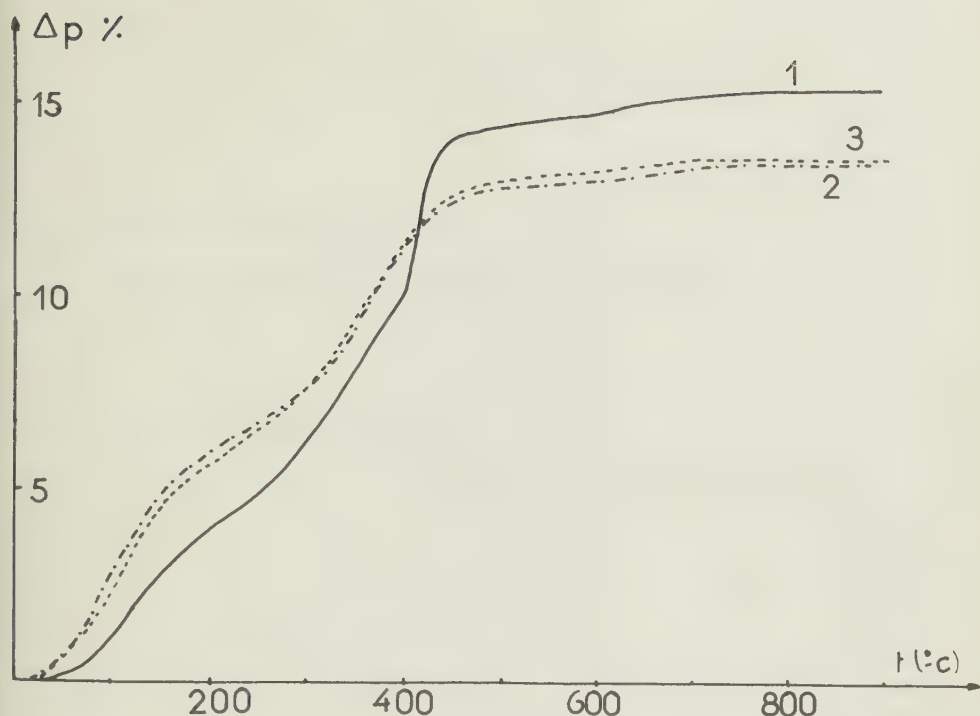


Figure 10

Comportement thermique sous pression réduite des molybdates de nickel du type "vert".

D'autre part l'allure des phénomènes peut être différente du fait que nous n'avons pu appliquer un même programme de température en thermogravimétrie et en analyse thermique différentielle.

MOLYBDATES DE NICKEL DU TYPE "JAUNE" -

Les remarques précédentes expliquent l'absence de pics endothermiques correspondant à certaines vagues de déshydratation au cours du traitement thermogravimétrique. Par exemple le point d'inflexion I de la figure 7 n'a pas de pic correspondant sur les courbes d'analyse thermique.

Quoiqu'il en soit le point d'inflexion 3 des courbes de la figure 7 correspond au pic endothermique de déshydratation E_3 des trois courbes concernant les molybdates de nickel de type "jaune".

A l'issue de chacune des déshydratations correspondant aux vagues 2 et 3 l'analyse thermique manifeste un pic exothermique. Des observations de ce genre ont déjà été signalées (9), (10). Elles s'interprètent en supposant une déshydratation initialement selon un mécanisme lacunaire par un processus très endothermique, suivie d'un réarrangement par condensation du réseau selon une nouvelle structure. Ce dernier mécanisme fournit une participation exothermique au bilan énergétique. Si cette interprétation est exacte il devrait être possible

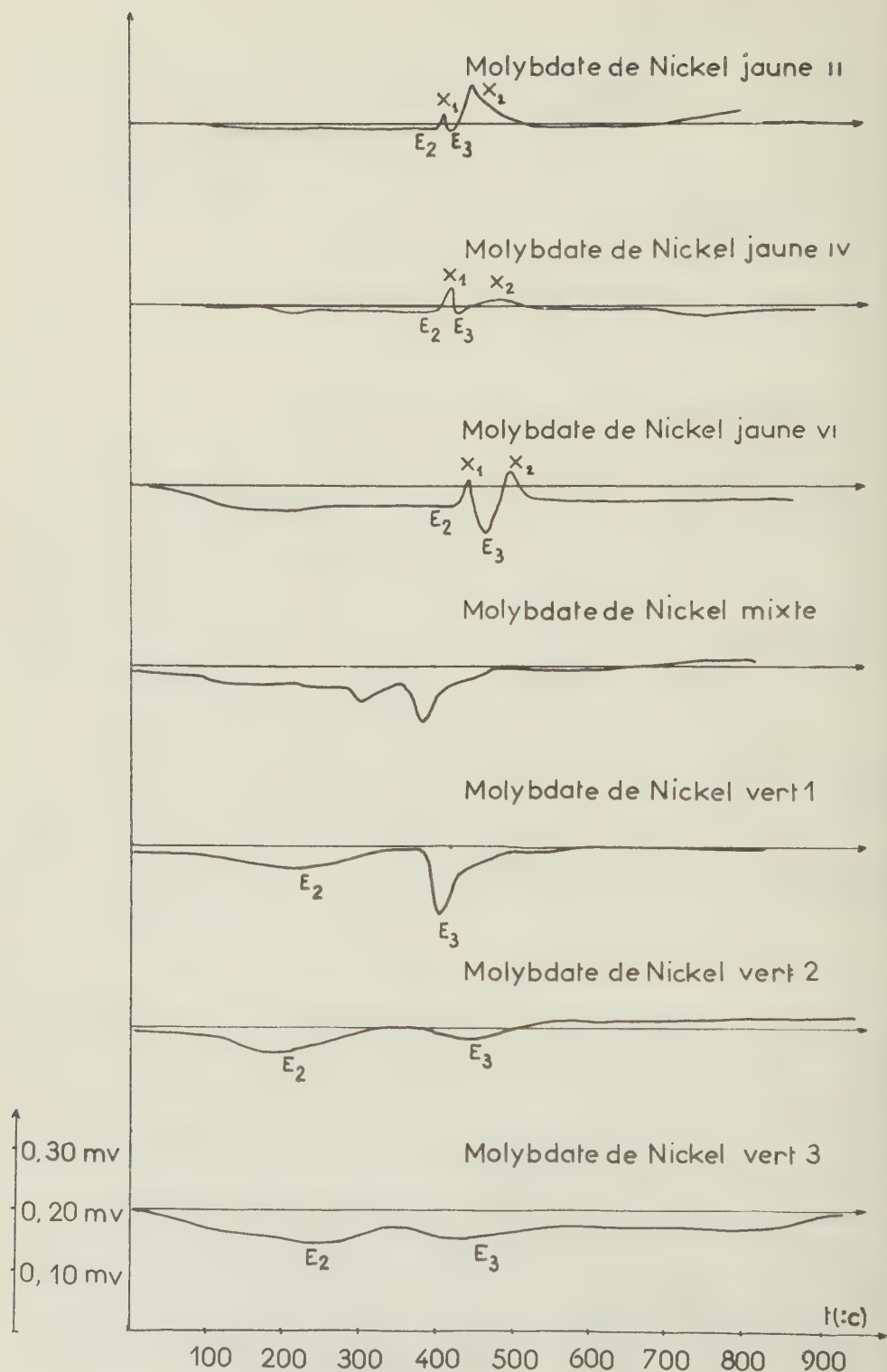


Figure 11

Courbes d'analyse thermique différentielle des molybdates de nickel.

de manifester une nouvelle phase solide au point X_1 de la figure 11, comme c'est le cas à l'issue du pic exothermique X_2 (phase "P").

MOLYBDATES DE NICKEL DU TYPE "VERT" -

L'allure comparée des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles appelle deux remarques :

1) Tous les composés préparés présentent au moins deux vagues de déshydratation auxquelles correspondent deux pics endothermiques.

2) Les pics sont d'autant plus marqués que les produits sont mieux cristallisés.

Le comportement des molybdates mixtes est d'interprétation beaucoup plus délicate (figure 11).

III

ÉTUDE DES MOLYBDATES DE COBALT HYDRATÉS

Après avoir observé l'existence de molybdates basiques de nickel il nous a semblé intéressant de voir si nous obtenions des composés analogues pour les sels de cobalt.

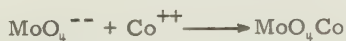
En effet le cobalt et le nickel occupent avec le fer une position analogue dans la classification de Mendeleef qui leur confère des propriétés chimiques très voisines. En outre les rayons ioniques très voisins doivent favoriser la formation de composés analogues.

Les différents auteurs qui ont préparé des molybdates de cobalt (12), (13), (14), (31), ne mentionnent aucun composé basique.

PREPARATION DES MOLYBDATES DE COBALT

Pour la préparation de ces composés nous avons opéré avec des quantités initiales bien connues et toujours identiques de trioxyde de molybdène et de nitrate de cobalt hydraté. Nous disposions dans l'appareil de précipitation 20 g de MoO_3 (R. P.) en solution dans une certaine quantité d'ammoniaque titrée et, dans la boule à brome, 40,4 g de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$, 6 H_2O (R. P.) dissous dans environ 200 cc d'eau distillée.

Ce sont les quantités stoechiométriques pour la réaction théorique :



Comme lors de la préparation des molybdates de nickel nous avons fait varier les quantités d'ammoniaque initiales.

Nous avons observé que pour des quantités d'ammoniaque croissantes nous obtenions des produits de colorations différentes et dont les diagrammes de diffraction des rayons X sont distincts. Les produits passent ainsi du bleu violet au rose au fur et à mesure que le pH de précipitation augmente.

Nous avons donc classé les produits préparés en deux groupes distincts d'après leur diagramme de diffraction des rayons X : groupes "A" et "B".

Pour un pH de précipitation inférieur ou égal à 6 c'est-à-dire pour environ 5 g de NH_3 dans la solution, nous obtenons un produit bleu violet du type "A". Pour des pH croissants et supérieurs à 6 nous précipitons des produits dont la couleur vire au rose d'autant plus clair que le pH augmente. Ces produits sont dénommés de type "B".

Nous n'avons jamais cherché à préparer de molybdates acides et les quantités d'ammoniaque mises en œuvre sont toujours au moins suffisantes pour un rapport MoO_3/NH_3 : 1/2.

COMPOSITION DES PRODUITS PREPARES

Les teneurs en molybdène et en cobalt seront déterminées, pour les différents produits préparés, par les méthodes de dosage mentionnées précédemment.

Comme dans le cas des molybdates de nickel nous attacherons plus d'importance au rapport cobalt/molybdène de chacun des produits qu'aux différents pourcentages des constituants. En effet nous sommes encore en présence de produits capables de retenir des quantités d'eau variables.

Il nous semble par ailleurs pratique de les exprimer sous la forme $\text{MoO}_3, x \text{CoO}, y \text{H}_2\text{O}$.

Tableau IV

Composés étudiés	Type R X	% Mo	% Co	Co/Mo	% H_2O	Formule brute
Mol. Co 1	A	40,7	25,0	1,00	7,2	$\text{MoO}_3, 1,00 \text{CoO}, 0,9 \text{H}_2\text{O}$
Mol. Co 2	B	39,4	25,9	1,07	8,0	$\text{MoO}_3, 1,07 \text{CoO}, 1,1 \text{H}_2\text{O}$
Mol. Co 3	B	37,3	27,4	1,20	9,2	$\text{MoO}_3, 1,20 \text{CoO}, 1,3 \text{H}_2\text{O}$
Mol. Co 4	A	40,7	25,3	1,01	6,8	$\text{MoO}_3, 1,01 \text{CoO}, 0,9 \text{H}_2\text{O}$

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

Les deux groupes "A" et "B" de molybdates de cobalt préparés dans les conditions précédemment indiquées sont caractérisés par leurs diagrammes de diffraction des rayons X. Ces produits donnent lieu à des clichés aux raies nettes et suffisamment fines pour permettre un dépouillement précis.

Ces clichés sont effectués avec une anticathode de cobalt. Avec une anticathode de cuivre nous obtenons en effet un fond continu de fluorescence trop intense. Un monochromateur à lame courbe de quartz fournit la raie K_{α} de longueur d'onde moyenne : $\lambda_{\text{moy}} = 1,7902 \text{ \AA}$.

Ces clichés sont généralement obtenus sous 45 KV et 6 mA avec un temps de pose de 1h30.

Le dépouillement des clichés relatifs aux composés du groupe "A" est indiqué dans le tableau V sous le nom de diagramme de type "A" et celui des clichés relatifs aux composés du groupe "B" sous le nom de type "B".

Tableau V

TYPE A				TYPE B							
i	d	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d
tf	4,31	tf	1,844	f	9,23	af	2,68	tf	1,861		
tf	4,19	f	1,742	m	7,33	m	2,63	m	1,817		
tf	4,03	tf	1,692	f	6,86	tf	2,57	tf	1,782		
f	3,42	tf	1,663	m	5,17	tf	2,50	tf	1,764		
i	3,32	tf	1,616	f	4,80	f	2,43	tf	1,740		
i	3,06	m	1,525	f	4,27	f	2,38	af	1,683		
tf	2,98	f	1,419	tf	4,00	af	2,34	tf	1,658		
f	2,86			m	3,80	f	2,26	tf	1,612		
f	2,73			f	3,64	tf	2,18	af	1,588		
f	2,51			i	3,37	tf	2,13	f	1,563		
tf	2,43			f	3,29	tf	2,07	f	1,543		
tf	2,24			tf	3,16	tf	2,02	f	1,526		
tf	2,19			m	3,06	f	1,991	tf	1,477		
tf	2,09			tf	2,87	tf	1,933				
tf	1,936			f	2,82	f	1,885				

Il est intéressant de remarquer que le diagramme de type "A" des molybdates de cobalt présente une grande analogie avec le type "O" des molybdates de nickel jaunes non traités. Nous remarquons des distances réticulaires très proches pour des raies d'intensités relatives correspondantes.

D'autre part la même analogie existe entre les diagrammes du type B du molybdate de cobalt et du type M des molybdates de nickel verts.

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE A L'AIR ET SOUS PRESSION
ATMOSPHERIQUE DES MOLYBDATES DE COBALT HYDRATES

Le comportement des différents produits préparés a été suivi à l'aide de la thermobalance système Chevenard

MOLYBDATES DE COBALT DU TYPE "A" -

Ces composés ont été chauffés à l'air, à la pression atmosphérique dans des nacelles ouvertes sans aucun inconvénient. La vitesse de chauffage choisie était linéaire et voisine de $2,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

Nous pouvons suivre le comportement de deux produits de ce type sur la figure 12, qui donne les courbes de pertes de poids en fonction de la température.

Nous voyons que l'allure des deux courbes est la même, et que les points de transformation ont sensiblement lieu pour les mêmes températures.

Ces courbes sont d'autre part analogues à celles concernant les molybdates de nickel jaunes.

Nous avons étudié par diffraction des rayons X les produits en cours de

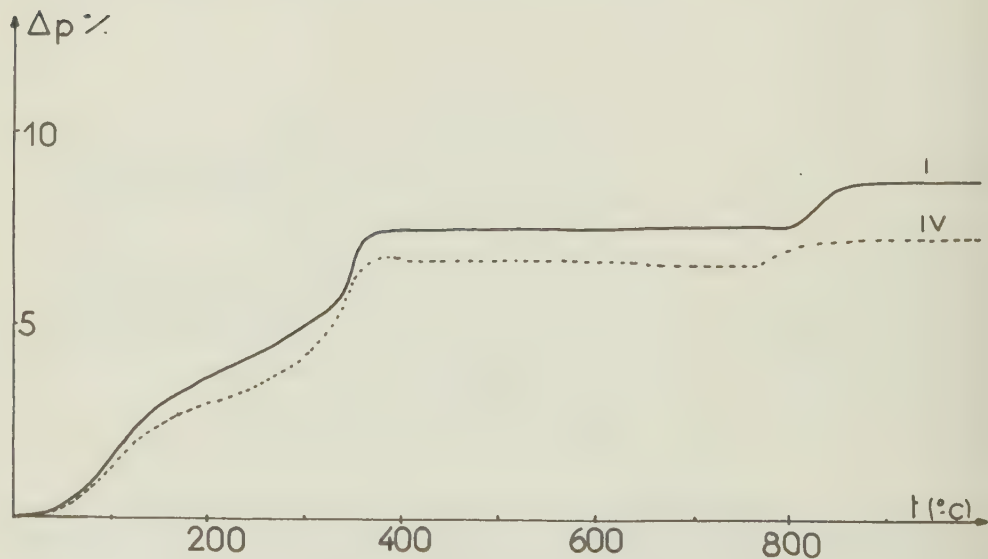


Figure 12

Comportement thermique à l'air des molybdates de cobalt du type A.

traitement thermique ainsi qu'en fin de chauffage. Le diagramme est du type "A" (tableau V) avant tout traitement. Dès 800°C pour le produit I, c'est-à-dire avant la dernière vague de perte de poids, nous observons une structure du type "C", dont les positions de raies et les intensités relatives sont indiquées dans le tableau VI. Elles correspondent parfaitement aux données de la littérature (14), (31), pour le diagramme du molybdate de cobalt anhydre MoO_4Co . Pour des températures inférieures, c'est-à-dire dès 325°C, nous observons un autre diagramme que nous avons dénommé type "D" (tableau VI). Nous l'attribuerons provisoirement à une phase nouvelle, bien que quelques raies coïncident avec certaines raies intenses du diagramme de type "C". Un mélange des phases "C" et "D" n'est cependant pas exclu.

Tableau VI

TYPE C						TYPE D					
i d		i d		i d		i d		i d		i d	
i	6, 33	m	2, 22	m	1, 523	f	6, 82	f	2, 25	f	1, 658
f	5, 58	tf	2, 12	m	1, 507	f	6, 29 C ?	f	2, 18	f	1, 644
af	4, 75	i	2, 09	tf	1, 494	tf	4, 68	tf	2, 13	f	1, 582
tf	4, 46	f	2, 01	af	1, 480	f	3, 85	f	2, 11	af	1, 537
f	4, 13	f	1, 982	tf	1, 462	f	3, 52 C ?	f	2, 08 C ?	f	1, 512
af	3, 77	i	1, 918	f	1, 451	i	3, 38	f	2, 02	f	1, 478
ti	3, 54	f	1, 833	f	1, 442	f	3, 30	tf	1, 968	f	1, 434
f	3, 38	m	1, 740	m	1, 422	f	3, 27	tf	1, 940		
ti	3, 15	m	1, 644	m	1, 408	f	3, 15 C ?	f	1, 918 C ?		
tf	3, 06	m	1, 631			f	2, 81	tf	1, 890		
ti	2, 77	m	1, 618			f	2, 74	tf	1, 870		
tf	2, 49	m	1, 602			f	2, 68	f	1, 759		
tf	2, 43	f	1, 588			tf	2, 49	f	1, 723		
m	2, 34	f	1, 570			f	2, 46	f	1, 713		
tf	2, 28	tf	1, 550			f	2, 33 C ?	f	1, 687		

De toutes façons il semble bien que cette phase de type "D" ait la même composition que la phase "C", à la précision des mesures thermogravimétriques.

Il faut remarquer par ailleurs que cette phase "D" est assez mal cristallisée à 325°C et s'organise à mesure que le traitement thermique se poursuit pour donner un diagramme très net avec des raies fines vers 545°C.

Ces observations restent valables, pour les différents produits du type "A" que nous avons préparés, pour des températures identiques.

MOLYBDATES DE COBALT DU TYPE "B" -

Nous avons fait subir à ces composés le même traitement thermique que précédemment à la thermobalance système Chevenard (nacelle ouverte, pression atmosphérique, montée en température linéaire de $2,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$).

Leur comportement est indiqué sur la figure 13 qui donne les variations de poids en fonction de la température.

Nous n'observons qu'une vague de perte de poids sur ces deux courbes en tous points analogues. La fin de la déshydratation semble avoir lieu pour des températures voisines de 400°C . Leur comportement pour des températures supérieures à 800°C peut être comparé à celui du molybdate de nickel vert I de la figure 8.

Nous avons effectué sur les produits pris à divers stades de la réaction des essais de diffraction des rayons X. Avant tout chauffage ils présentaient tous le même diagramme de type "B", mais après un traitement arrêté dès 325°C nous obtenons un produit assez mal cristallisé dont le diagramme correspond au type "D". Nous retrouvons ce type D bien cristallisé pour les composés dont le chauffage a été poursuivi jusqu'à 550 et 700°C . Par contre après traitement à 1000°C les échantillons fournissent un cliché correspondant incontestablement à la superposition des diagrammes des phases "C" et "D" bien organisées.

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE SOUS PRESSION REDUITE DES MOLYBDATES DE COBALT HYDRATES

Nous avons suivi leur évolution à l'aide de la thermobalance à équilibrage magnétique Eyraud sous des pressions réduites de l'ordre de 5.10^{-3} mm de mercure.

MOLYBDATES DE COBALT DU TYPE "A" -

Leur comportement est indiqué sur la figure 14. Nous voyons par comparaison avec la figure 12 que les pertes de poids globales sont inférieures à celles enregistrées à pression atmosphérique, sans doute pour les raisons que nous avons déjà indiquées : enregistrement retardé par rapport à une déshydratation préalable à température ambiante et sous pression réduite.

Ces courbes comportent toujours deux vagues de perte de poids, correspondant à la déshydratation, et un palier à partir de 500°C .

Les diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur les produits chauffés à 880°C correspondent au type "D" défini par le tableau VI.

MOLYBDATES DE COBALT DU TYPE "B" -

Nous remarquons sur la figure 15 une vague de plus que sur la figure 13. Dans les deux cas, pression réduite ou pression atmosphérique, la déshydratation est terminée à 400°C .

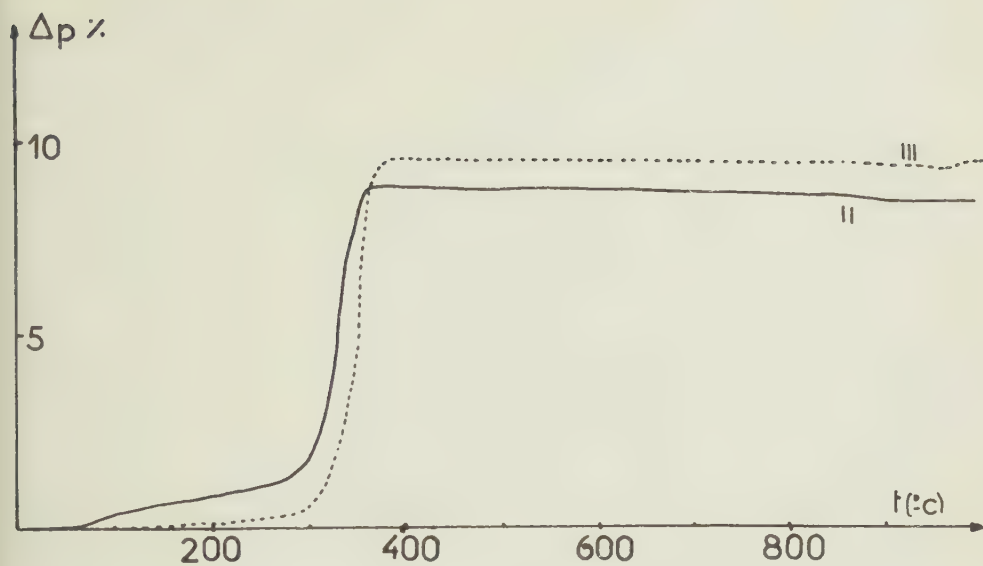


Figure 13

Comportement thermique à l'air des molybdates de cobalt du type B.

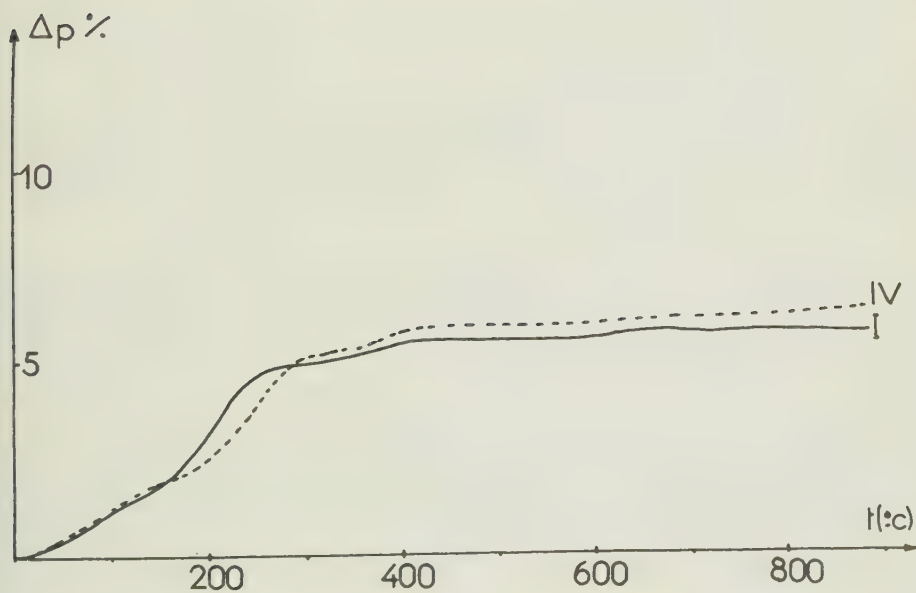


Figure 14

Comportement thermique sous pression réduite des molybdates de cobalt du type A.

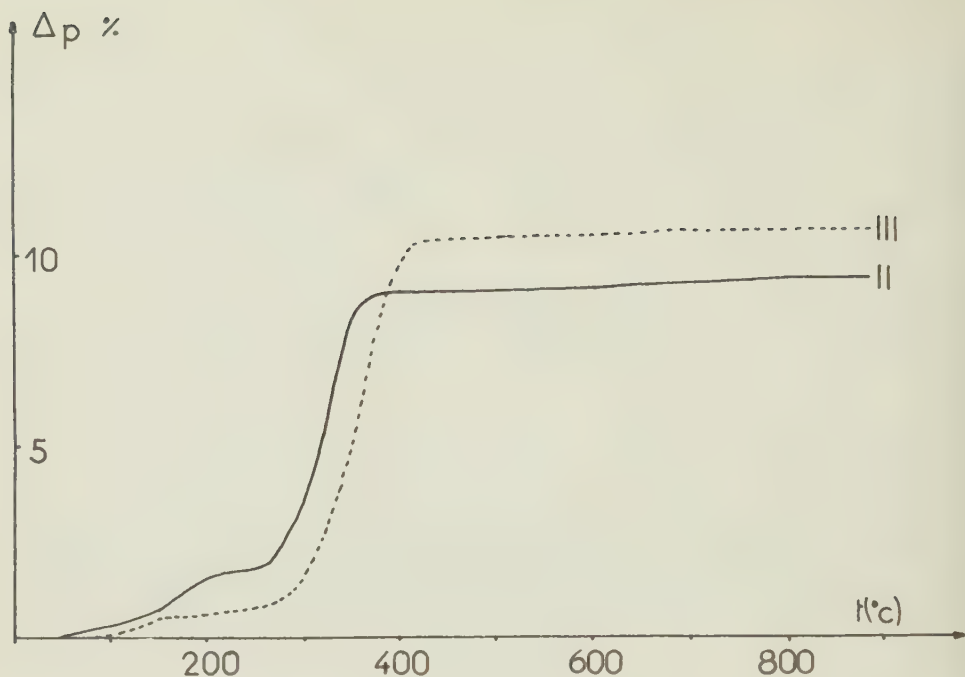


Figure 15

Comportement thermique sous pression réduite des molybdates de cobalt du type B.

Après traitement à 880°C nous observons encore un diagramme de diffraction des rayons X du type "D".

Il est intéressant de noter que, lors du traitement thermique à l'air nous arrivions à la phase "D" soit en partant d'un molybdate de cobalt de type "B" et en le chauffant à une température quelconque supérieure à 330°C, soit en partant d'un molybdate de cobalt du type "A" et en ne le chauffant pas au-dessus de 600 à 700°C.

Cela peut expliquer l'antagonisme apparent de certains brevets concernant la préparation des catalyseurs d'hydrodésulfuration au molybdate de cobalt. En effet certains auteurs (7), (11), préconisent l'utilisation de solutions ammoniacales de molybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt qui correspondent donc bien à des pH plus élevés que celui d'une simple solution de molybdate d'ammonium. Des chercheurs de l'Union Oil Co ont d'ailleurs trouvé que les rapports cobalt/molybdène pouvaient atteindre 5/1. (26).

Par contre d'autres auteurs (28) estiment qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des rapports Co/Mo supérieurs à 1 mais en revanche ils jugent qu'il ne faut pas dépasser 600 à 620°C pour l'utilisation et la régénération des catalyseurs sous peine de désactivation ou décomposition.

Ces différentes conditions se réduisent peut-être à obtenir et ménager cette phase "D".

Enfin remarquons que l'analogie des diagrammes des sels de nickel et de cobalt correspondants, déjà observée sur les composés de départ, subsiste pour les produits issus des traitements thermiques.

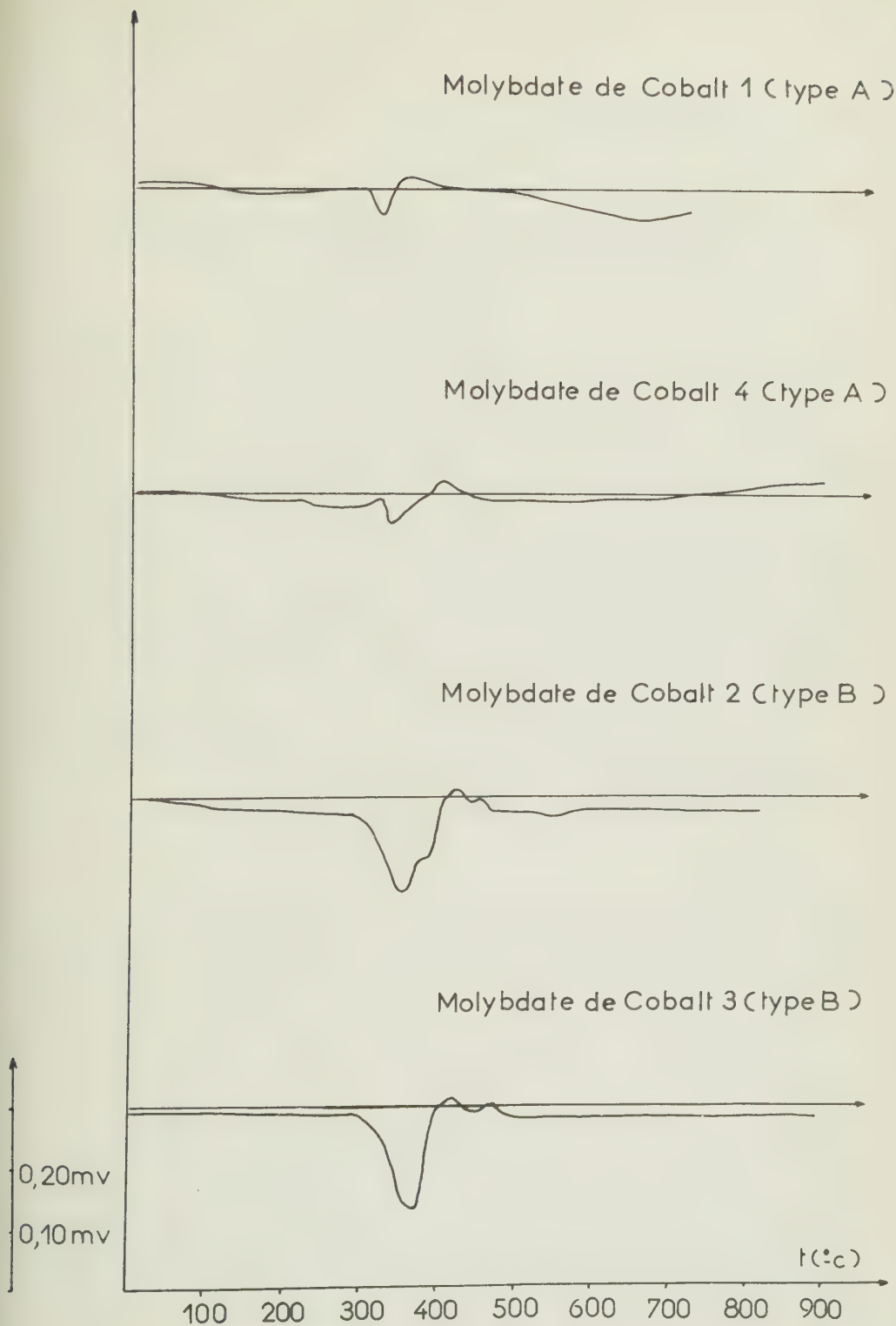


Figure 16

Courbes d'analyse thermique différentielle des molybdates de cobalt.

Ainsi les diagrammes types "C" et "P" d'une part et "D" et "N" d'autre part se correspondent deux à deux.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES MOLYBDATES DE COBALT HYDRATES

La figure 16 représente les analyses thermiques différentielles correspondant à deux molybdates de cobalt du type "A" et deux molybdates de cobalt du type "B".

Pour les molybdates de type "A" c'est encore à la dernière vague de déshydratation que correspond un pic nettement endothermique. Il est encadré comme dans le cas des molybdates de nickel jaunes, par deux pics exothermiques.

La thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle manifestent donc la similitude des composés de nickel "jaunes" et de cobalt de type "A", comme l'analyse par diffraction des rayons X.

Le comportement thermique des divers molybdates de cobalt "B" préparés est beaucoup plus constant que celui des différents molybdates de nickel "verts". Cette observation est à rapprocher d'une part de l'identité des divers diagrammes de diffraction des rayons X des composés de cobalt, et d'autre part de l'élargissement des raies pour les molybdates de nickel fournissant les pics les moins accusés en analyse thermique différentielle.

En conclusion les diverses méthodes d'analyse des molybdates de nickel et de cobalt montrent l'identité de leur évolution thermique pour des conditions de préparation identiques.

IV

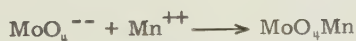
ÉTUDE DES MOLYBDATES DE MANGANÈSE HYDRATÉS

Après avoir préparé des molybdates de nickel et de cobalt nous avons songé à préparer des molybdates de fer, dont le comportement aurait pu être semblable. Mais nous n'avons abouti qu'à des produits amorphes donnant lieu à des phénomènes très complexes, probablement dûs entre autres à l'action oxydo-réductrice réciproque du fer et du molybdène.

Nous nous sommes donc tournés vers un métal peu éloigné des précédents dans la classification de Mendeleef : le manganèse.

PREPARATION DU MOLYBDATE DE MANGANESE

Nous avons appliqué une fois encore la méthode de précipitation proposée précédemment, mettant en œuvre 20 g de trioxyde de molybdène (R. P.) et 23,5 g de SO_4Mn , H_2O , qui correspondent aux quantités stoechiométriques pour la réaction théorique :



Le trioxyde de molybdène était dissous dans une certaine quantité d'ammoniaque diluée. A l'ébullition on ajoutait goutte à goutte le sulfate de manganèse en solution dans environ 200 cc d'eau distillée.

Nous avons opéré comme précédemment avec des quantités d'ammoniaque variables. Nous avons parcouru ainsi une échelle de pH allant de 4,2 à 8,8 sans changement apparent dans le produit obtenu. Dans tous les cas nous avons obtenu un précipité jaune pâle, donnant toujours le même diagramme de diffraction des rayons X.

COMPOSITION DES PRODUITS PREPARES

Nous avons comparé les différents échantillons obtenus quant à leurs teneurs en molybdène et en manganèse. Ces dosages effectués de la manière indiquée précédemment sont résumés dans le tableau VII.

Tableau VII

Composé	% Mo	% Mn	Mn/Mo	% H ₂ O	Formule brute
Mol. Mn 1	41,3	23,8	1,00	7,3	MoO ₃ , 1,00 MnO, 0,9 H ₂ O
Mol. Mn 2	41,3	24,0	1,01	7,0	MoO ₃ , 1,01 MnO, 0,9 H ₂ O
Mol. Mn 3	41,2	24,0	1,01	7,2	MoO ₃ , 1,01 MnO, 0,9 H ₂ O
Mol. Mn 4	41,5	23,9	1,00	6,9	MoO ₃ , 1,00 MnO, 0,9 H ₂ O

Les teneurs en molybdène et en manganèse étant déterminées à environ 0,5% près le rapport Mn/Mo ne peut être donné qu'à 1%. Nous pouvons donc conclure, à la précision des dosages, à l'existence d'une composition unique résultant des diverses opérations.

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X

Cette phase unique de molybdate de manganèse hydraté étudiée sur plusieurs échantillons a donné lieu dans tous les cas à des clichés nets aux raies assez fines.

Ces diagrammes relatifs au molybdate de manganèse ont été effectués avec une anticathode de chrome. La raie K_α émise et isolée par un monochromateur à lame courbe a une longueur d'onde moyenne de 2,2909 Å.

Les intensités relatives des différentes raies avec leurs distances réticulaires sont indiquées dans le tableau VIII sous la dénomination de type "E".

Ces clichés ont été généralement obtenus sous 5 mA et 45 KV avec un temps de pose de l'ordre d'une vingtaine d'heures.

Tableau VIII

TYPE E						TYPE F			
i	d	i	d	i	d	i	d	i	d
m	9,18	tf	3,04	f	2,05	f	6,92	tf	2,38
m	6,71	tf	2,96	f	1,960	f	4,73	f	2,37
tf	5,34	f	2,92	tf	1,936	i	3,91	f	2,30
m	4,32	m	2,77	tf	1,912	m	3,60	f	2,23
tf	4,28	tf	2,72	tf	1,887	ti	3,47	tf	2,18
f	4,05	tf	2,68			m	3,43	tf	2,13
tf	3,97	tf	2,59			m	3,34	tf	2,11
f	3,88	tf	2,57			m	3,30	tf	2,06
af	3,46	tf	2,55			m	3,21	tf	2,05
i	3,38	tf	2,33			m	2,86	f	1,991
m	3,31	tf	2,29			tf	2,82	f	1,981
tf	3,21	tf	2,27			f	2,78	f	1,956
i	3,15	tf	2,24			m	2,71	tf	1,931
i	3,10	f	2,16			f	2,51	tf	1,903
tf	3,07	f	2,10			f	2,38		

COMPOTEMENT THERMIQUE A PRESSION ATMOSPHERIQUE
DU MOLYBDATE DE MANGANESE

Nous avons suivi au moyen de la thermobalance Chevenard le comportement thermique des différents échantillons de molybdate de manganèse que nous avons préparés.

Nous avons opéré en nacelle ouverte, avec un programme de montée en température linéaire voisin de 2,5°C/mn.

Nous avons résumé ce comportement sous forme de courbes donnant les variations de poids en fonction de la température sur la figure 17.

Nous pouvons remarquer que, de même que nous avons des diagrammes de diffraction de rayons X identiques nous avons des courbes représentatives presque confondues, et présentant dans tous les cas les mêmes caractéristiques.

Par leur forme ces courbes rappellent les comportements thermiques des molybdates de nickel jaunes et des molybdates de cobalt de type A. Elles présentent également une légère perte de poids supplémentaire pour des températures supérieures à 750-800°C.

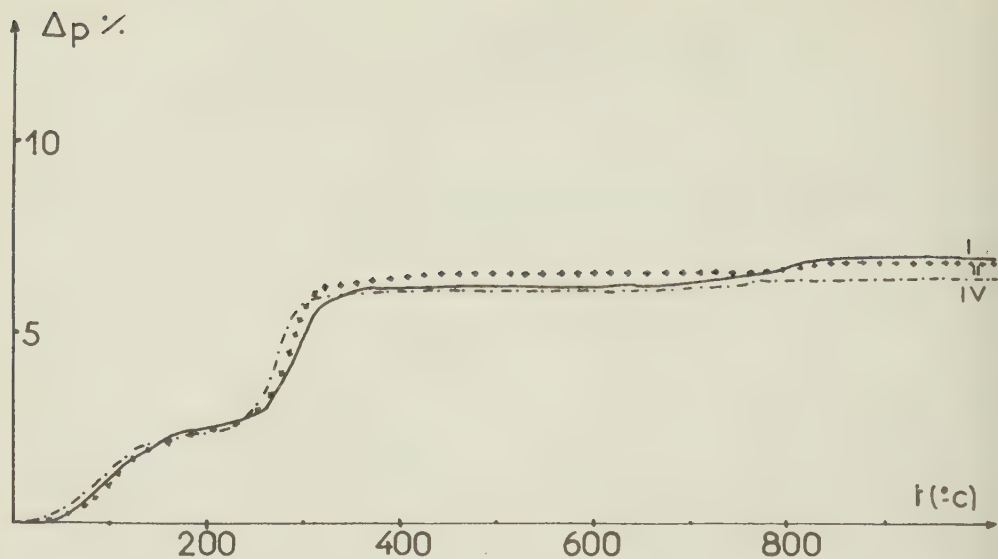


Figure 17
Comportement thermique à l'air des molybdates de manganèse.

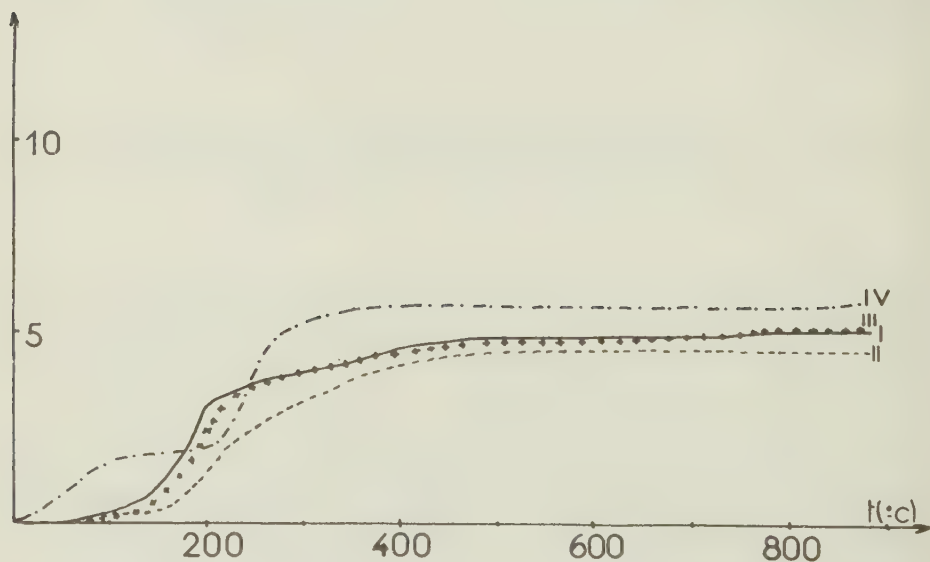


Figure 18
Comportement thermique sous pression réduite des molybdates de manganèse.

Ces différents échantillons ont été soumis au cours de leur traitement à la diffraction des rayons X. Après chauffage à $1\ 000^{\circ}\text{C}$, ils présentent tous un diagramme identique que nous dénommerons type "F". Les intensités relatives et les distances réticulaires de cette famille de raies sont notées dans le tableau VIII.

Il semble que les échantillons acquièrent cette structure dès 320°C , bien qu'elle soit très mal organisée à ce moment-là.

COMPOTEMENT THERMIQUE SOUS PRESSION REDUITE DU MOLYBDATE DE MANGANESE HYDRATE

Nous avons étudié ce comportement sous une pression réduite de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure, à l'aide de la thermobalance à enregistrement électronique Eyraud, comme pour les autres molybdates.

Les résultats sont résumés par les courbes de la figure 18. Nous voyons que nous avons un comportement analogue à celui observé sous pression atmosphérique. On note cependant une certaine différence d'un produit à l'autre, qui est due très probablement à une texture différente.

Après de tels chauffages sous pression réduite à 800°C environ ces échantillons donnent tous lieu à des diagrammes de diffraction des rayons X identiques, du type "F" précédemment mentionné.

Il semble qu'il y ait peu de différences entre le comportement thermique à l'air sous pression atmosphérique ou sous pression réduite des divers échantillons de molybdate de manganèse hydraté.

Cette identité des produits ultimes, de même que l'absence de composés intermédiaires définis, pourrait peut-être être reliée au fait que le molybdate de manganèse ne semble pas avoir d'activité catalytique marquée, contrairement aux produits précédemment étudiés.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

A la dernière vague de déshydratation du molybdate de manganèse correspond dans tous les cas un pic endothermique net vers $300\text{-}350^{\circ}\text{C}$. Contrairement à ce qui avait été observé pour les molybdates de nickel et de cobalt, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle (figure 19) conduisent à n'admettre l'existence que d'un seul hydrate dans les différentes conditions de préparation.

Cette conclusion est en bon accord avec l'analyse chimique et l'analyse de ces composés par diffraction des rayons X.

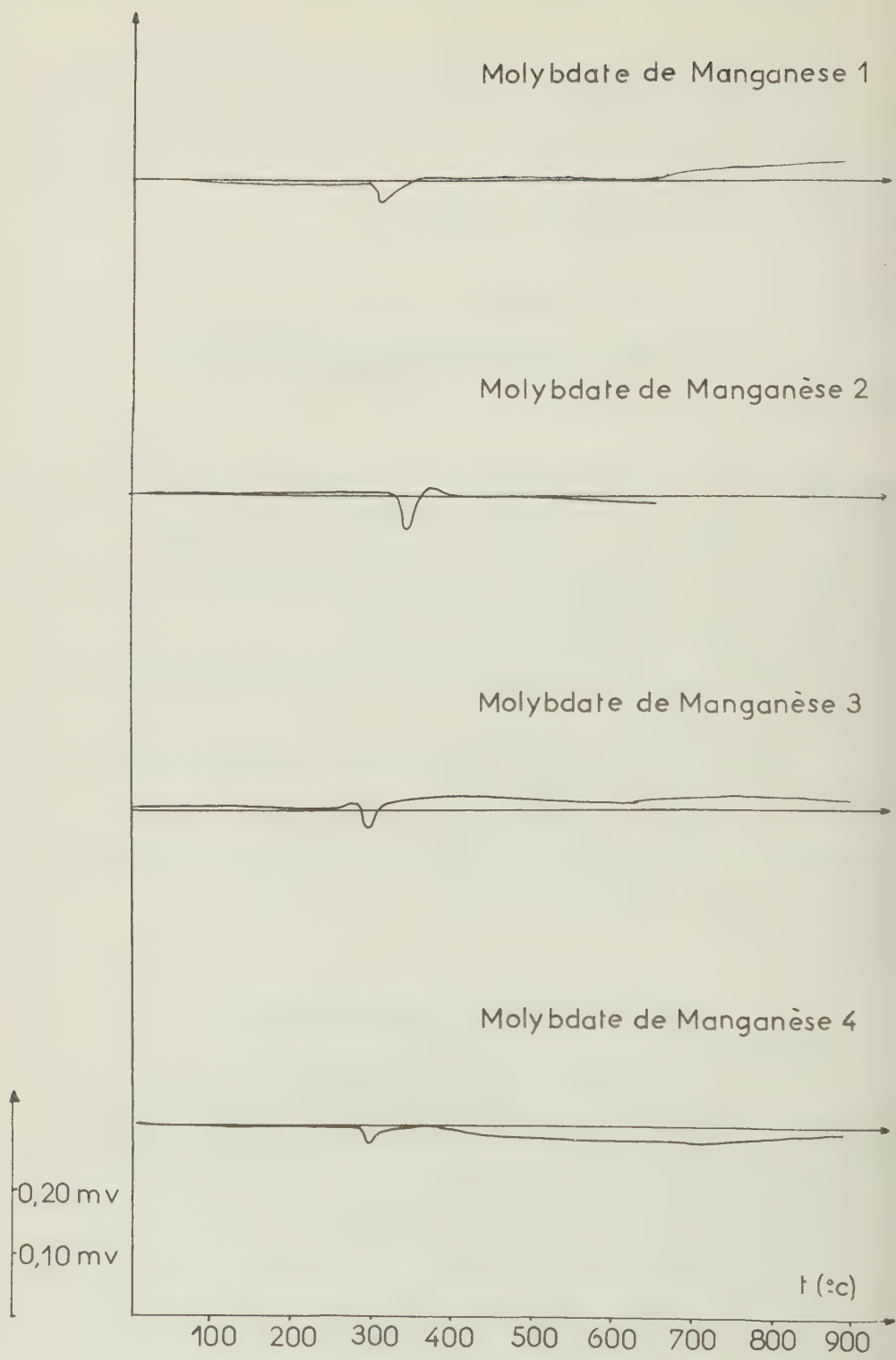


Figure 19

Courbes d'analyse thermique différentielle du molybdate de manganèse.

CONCLUSION

L'étude des molybdates de certains métaux de transition, obtenus par voie humide présentait un intérêt tout particulier, compte tenu de leur emploi comme catalyseurs. Nous avons préparé des molybdates de nickel et de cobalt à partir du trioxyde de molybdène en solution ammoniacale et de nitrates métalliques, dans des milieux à pH variables. De part et d'autre du pH 5, 8 environ nous précipitons des phases distinctes caractérisées par leurs diagrammes de diffraction des rayons X, mais de compositions progressivement variables. La différence de structure observée se confirme par l'allure distincte des courbes de déshydratation des deux hydrates obtenus, et par leurs comportements en analyse thermique différentielle.

L'analyse des produits de départ a nécessité une étude systématique des divers dosages du molybdène proposés dans la littérature. Un seul donne satisfaction : la précipitation du molybdate de plomb dans des conditions opératoires bien précises. Toutes les méthodes d'oxydo-réduction sont sujettes à des erreurs importantes, incompatibles avec la détermination des faibles variations de composition étudiées.

Au cours du traitement thermique à pression atmosphérique ou à pression réduite entre 20 et 900°C apparaissent des phases solides caractérisées par leur diagramme de diffraction des rayons X, pour la plupart non mentionnées dans la littérature.

Une transformation structurale à 600°C du molybdate de nickel basique et du molybdate de cobalt pourrait rendre compte des variations d'activité observées sur les catalyseurs d'hydrodésulfuration.

Le molybdate de manganèse manifeste un comportement différent à la fois du point de vue préparation en milieu aqueux et évolution thermique. Nous n'avons pu mettre en évidence qu'un seul hydrate $\text{MoO}_4\text{Mn} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et qu'une seule phase anhydre de ce molybdate : MoO_4Mn .

La détermination des paramètres de mailles des quatre molybdates de nickel et de cobalt hydratés et du molybdate de manganèse s'est avérée particulièrement difficile compte tenu du petit nombre d'éléments de symétrie des structures correspondantes.

Certains molybdates anhydres issus des traitements thermiques sont justiciables d'une détermination de paramètres sur la base de diagrammes Debye

et Scherrer. Ils présentent une maille monoclinique à section droite carrée, proche du système tétragonal auquel appartiennent les molybdates de plomb (1); calcium (2) (3), (4); strontium et baryum (5), (24), (6), (8); ainsi que les molybdates de terres rares: lanthane, cérium, praseodyme, néodyme, samarium (5) et le molybdate de bismuth (25).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DICKINSON R.G. - J. Am. Chem. Soc. 42, 85 (1920).
- (2) VEGARD L. - Phil. Mag. I, 1151 (1926).
- (3) VEGARD L. - Phil. Mag. XXXII, 65 (1916).
- (4) VEGARD L. - Phil. Mag. XXXII, 505 (1916).
- (5) ZAMBONINI F. et LEVI R.G. - Atti Accad. Lincei 6, 2, 149-52; 225-30; 303-5; 377-83; 462-5 (1925).
- (6) EINAR KLAUMANN BROCH - Skrifter Utgitt av. Det. Norske Videnskaps Akademi i Oslo I Mat. Naturv. Klasse (1929) N° 8.
- (7) BYRNS A. C. - U. S. PATENT 2.325.033 (1943).
- (8) LARS GUNNAR SILLEN et ANNA LISA NYLANDER - Arkiv. för Kemi, Mineralogi och Geologi 17 A N° 4, 1-27 (1943).
- (9) Ch. EYRAUD, R. GOTON et M. PRETTRE - Comptes Rendus Acad. Sc. 240, 1082-4 (1955).
- (10) GOTON R. - Thèse Lyon 1955.
- (11) BYRNS A. C. - U. S. PATENT 2.393.283 (1946).
- (12) COLORIANO - Bull. Soc. Chim. Fr. 50, 451 (1888).
- (13) MARCKWALD - Inaug. Diss. Basel, Berlin (1895).
- (14) COLLEUILLE Y. - Thèse Lyon 1955.
- (15) JANDER W. - Z. anorg. Chem. 190, (1930) 399.
- (16) EYRAUD Ch. et GOTON R. - Bull. Soc. Chim. Fr. (1953) 20, 1009.
- (17) ARRINGTON et RICE - U.S. Bur. Mines Rept. Invest. (1939) 53, 3441.
- (18) TAMAKI NAKAZONO - J. Chem. Soc. Japan 42, 526-37, (1921).
- (19) KINICHI SOMEYA - Z. anorg. Chem (1924) 138, 291.
- (20) KNOWLES H. B. - Bur. of Stand. (1932) 9, 1.
- (21) RIEGEL E. R. et SCHWARTZ R. D. - Anal. Chemistry 26, 410-11, (1954).

- (22) Ch. EYRAUD et I. EYRAUD - Laboratoires N° 12 (1955) 13-20.
- (23) Ch. EYRAUD, M. CRONENBERGER et M. COGNAT - Techniques de l'Ingénieur. Vol. Mesures "Thermogravimétrie et balances enregistreuses" (sous presse).
- (24) VEGARD L. et REFSUM A. - Skr. Norsk. Vid. Akad. Oslo (1927), II. .
- (25) KILLEFER et LINZ - "Molybdenum Compounds" Inters. Publis. (1952).
- (26) HUFFMAN H. C. - U.S. PATENT 2.437.533 (1948).
- (27) E. CARRIERE, H. GUITER et M. ANNOUAR - Bull. Soc. Chim. Fr. (1948) 3, 261.
- (28) J. B. Mac KINLEY - "CATALYSIS" vol. V.
- (29) P. TURLIER - Thèse Lyon 1959.
- (30) SILVENT A. - Thèse Lyon 1959.
- (31) P. ENGELHARD - Thèse Lyon 1959.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
Préparation des différents molybdates	9
Clichés de diffraction des rayons X.....	10
Utilisation de la thermobalance système Chevenard	11
Utilisation de la thermobalance à enregistrement électronique	12
Analyse thermique différentielle	16
Analyses chimiques	18
II - ETUDE DES MOLYBDATES DE NICKEL HYDRATES	
Préparation des molybdates de nickel	21
Composition des produits préparés	22
Diagrammes de diffraction des rayons X	23
Etude du comportement thermique à l'air et à la pression atmosphérique	25
Traitement thermique sous pression réduite	29
Analyse thermique différentielle	30
III-ETUDE DES MOLYBDATES DE COBALT HYDRATES	
Préparation des molybdates de cobalt	35
Composition des produits préparés	36
Diagrammes de diffraction des rayons X	36
Etude du comportement thermique à l'air et sous pression atmosphérique	38
Etude du comportement thermique sous pression réduite	40
Analyse thermique différentielle	44
IV-ETUDE DES MOLYBDATES DE MANGANESE HYDRATES	
Préparation du molybdate de manganèse	45
Composition des produits préparés	46
Diagramme de diffraction des rayons X	46
Comportement thermique à pression atmosphérique	47
Comportement thermique sous pression réduite	49
Analyse thermique différentielle	49
CONCLUSION	51
BIBLIOGRAPHIE	53

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

STRUCTURE SPATIALE DES ACIDES NUCLEIQUES

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences
H. GAUTHIER

Vu :
Les Membres du Jury,
M. PRETTRE
R. PARIS
J. CHOPIN
Ch. EYRAUD

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon le 23 Mars 1960
Le Recteur
Président du Conseil de l'Université
A. ALLIX

